



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

KRISTIAN NAKIĆ

**Sinteza i strukturna karakterizacija kompleksnih soli
[Co(NH₃)₆][Fe(C₂O₄)₃] i [CoC₂O₄(NH₃)₄][Fe(C₂O₄)₂(OH₂)₂]**

DIPLOMSKI RAD

**Zagreb,
rujan 2017.**

Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić. Rad je predložen na ocjenu Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja akademskog zvanja magistra kemije.

Z a h v a l a

Želio bih iskazati nekoliko riječi zahvale meni važnim pojedincima, bez kojih put do diplome ne bi bio ni približno lagodan, zanimljiv ni osebujan.

Veliko hvala mojoj dragoj mentorici...

Prof. dr. sc. Marini Cindrić koja mi je omogućila sve potrebne uvjete i pomogla svojim savjetima pri izradi ovog diplomskog rada. Hvala na svem trudu, beskrajnom strpljenju i prenesenom znanju.

Veliko hvala mojoj obitelji...

Mojim krasnim roditeljima koji su uvijek bili uz mene, u najsretnijim i najtežim razdobljima i bez kojih sve što sam postigao do sada ne bi bilo moguće. Hvala didu Petru i rođaku Šimi, koji su bili velika egzistencijalna podrška.

Hvala dragim kolegama...

koje su mi uljepšale studentske dane, posebice Ivani, uz koju su i najteži dani okrenuti na pozitivu i veselje. Veliko hvala Nini i Zorici, uz koje su se sve studentske obaveze činile lakšima i zabavnijima.

Hvala svim mojim prijateljima...

posebice Andrei i Filipu, na velikoj podršci. Bez njih bi mi boravak u Zagrebu bio nezamisliv.

Hvala Ljubici Ljubić...

ženi-zmaj, nevjerojatnoj tehničarki koja je uvijek spremna pomoći, dati savjet i biti potpora.

§ Temeljna dokumentacijska kartica



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

Sinteza i strukturna karakterizacija kompleksnih soli $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$

Kristian Nakić

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

SAŽETAK

U okviru ovog diplomskog rada priređene su kompleksne soli $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Spojevi su priređeni reakcijama izmjene kationa i aniona pri čemu su kao ishodne supstancije korišteni kompleksni spojevi $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i FeC_2O_4 . Prilikom pripreme navedenih kompleksnih soli željeza(III) i kobalta(III) primijenjeni su različiti reakcijski uvjeti, kao što su npr. različite reakcijske temperature, mijenjan je množinski omjer reaktanata kao i volumen otapala. Ovisno o reakcijskim uvjetima bilo je moguće izolirati dvije hidratne forme kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$, mono- i dihidrat.

Rentgenskom strukturnom analizom je ustanovljeno da produkt formule $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ u vodenoj otopini podliježe transformaciji u dihidratnu formu $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$. Pri transformaciji kod $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ dolazi do preraspodjele liganada u koordinacijskim sferama i željezovog(III) i kobaltovog(III) metalnog centra.

Svi su spojevi identificirani i okarakterizirani temeljem podataka difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, infracrvene spektroskopije i termičke analize. Molekulska i kristalna struktura kompleksnih soli određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Rad sadrži: 96 stranica, 57 slika, 15 tablica, 28 literaturnih navoda; izvornik je na hrvatskom jeziku

Ključne riječi: oksalatni i aaminski kompleksni spojevi željeza(III) i kobalta(III), kompleksne soli, sinteze u anorganskoj kemiji, infracrvena spektroskopija, rentgenska strukturna analiza, termička analiza

Mentor: prof. dr.sc. Marina Cindrić, PMF, Zagreb

Ocjenjivači: 1. prof. dr.sc. Marina Cindrić, PMF, Zagreb
2. prof. dr. sc. Davor Kovačević, PMF, Zagreb
3. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević, PMF, Zagreb

Zamjena: prof. dr.sc. Višnja Vrdoljak, PMF, Zagreb

Rad prihvaćen: 25. rujna 2017.

§ Basic documentation card



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

Synthesis and structural characterization of complex salts $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$

Kristian Nakić

Division of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry
Faculty of Science, University of Zagreb,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

ABSTRACT

In this diploma thesis three new complex salts were described, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Those complexes were prepared by reactions of ion exchange with $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and FeC_2O_4 as reactants and at various reaction conditions, such as different reaction temperatures, molar ratio of reactants and solvent volumes. Depending on reaction conditions it was possible to isolate two hydrate forms of $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$: monohydrate and dihydrate.

It was established that complex salt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ undergoes transformation into dihydrate form of $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$, in aqueous solution and at room temperature. Upon mentioned transformation, the rearrangement of ligands within both iron(III) and cobalt(III) coordination spheres takes place.

All compounds were identified and characterized by means of powder X-ray diffraction, IR spectroscopy and by thermal analysis. Molecular and crystal structure of complex salts was defined by means of single crystal X-ray diffraction.

The manuscript comprises: 96 pages, 57 figures, 15 tables, 28 references. The original is written in Croatian and deposited at the Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb.

Keywords: oxalato- and ammine- complex compounds of iron(III) and cobalt(III), complex salts, inorganic syntheses, infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis, thermal analysis

Mentor: Ph.D. Marina Cindrić, full professor, Faculty of Science, Zagreb

Reviewers: 1. Ph.D. Marina Cindrić, full professor, Faculty of Science, Zagreb

2. Ph.D. Davor Kovačević, full professor, Faculty of Science, Zagreb

3. Ph.D. Sanda Rončević, associate professor, Faculty of Science, Zagreb

Substitute: Ph.D. Višnja Vrdoljak, full professor, Faculty of Science, Zagreb

Thesis accepted: September 25th 2017

K a z a l o

§ Temeljna dokumentacijska kartica	IV
§ Basic documentation card	V
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Kompleksni spojevi i njihova stabilnost	2
2.1.1. Generalna stabilnost kompleksnih spojeva u otopini	2
2.1.2. Kelatni ligandi i geometrija kelatnog prstena	3
2.1.3. Kelatni efekt	5
2.1.4. HSAB načelo	6
2.1.5. pH uvjeti	6
2.2. Željezo	8
2.2.1. Binarni i ternarni spojevi željeza	8
2.2.2. Kompleksi željeza	9
2.2.2.1. Akva- kompleksi željeza	10
2.2.2.2. Cijano- kompleksi željeza	11
2.2.2.3. Oksalatni kompleksi željeza	13
2.3. Kobalt	18
2.3.1. Binarni i ternarni spojevi kobalta	19
2.3.2. Kompleksi kobalta	20
2.3.2.1. Izomerija kod kompleksâ kobalta	22
2.3.2.2. Akva- kompleksi kobalta	25
2.3.2.3. Aminski i oksalatni kompleksi kobalta	26
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	30
3.1. Materijali i instrumentne metode analize	30
3.1.1. Materijali	30
3.1.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)	30
3.1.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu	30
3.1.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)	30
3.1.5. Infracrvena spektroskopija (FTIR)	31

3.2. Priprava ishodnih supstancija	32
3.2.1. Priprava kalijeva <i>tris</i> (oksalato)ferata(III) trihidrata, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	32
3.2.2. Priprava željezova(II) oksalata, FeC_2O_4	32
3.2.3. Priprava tetraamminoksalatokobaltova(III) nitrata monohidrata, $[CoC_2O_4(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$	33
3.3. Reakcija spojeva $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ uz inicijalni množinski omjer 1:3	34
3.3.1. Sintaza kompleksne soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 2H_2O$ pri sobnoj temperaturi: 17 mL H_2O	34
3.3.2. Sintaza kompleksnih soli $[Co(NH_3)_6][Fe(C_2O_4)_3]$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 2H_2O$ pri sobnoj temperaturi: 11 mL H_2O	34
3.3.3. Sintaza kompleksnih soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot H_2O$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 2H_2O$ uz refluks: 16 mL H_2O	35
3.3.4. Hidrotermalna sintaza kompleksne soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 2H_2O$: 10 mL H_2O	35
3.3.5. Sintaza kompleksne soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 2H_2O$ starenjem smjese čvrstih ishodnih spojeva u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti	36
3.4. Reakcija spojeva $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ uz inicijalni množinski omjer 1:1	37
3.4.1. Sintaza kompleksnih soli $[Co(NH_3)_6][Fe(C_2O_4)_3]$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 2H_2O$ pri sobnoj temperaturi: 15 mL H_2O	37
3.4.2. Sintaza kompleksne soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 2H_2O$ uz refluks: 25 mL H_2O	37
3.4.3. Hidrotermalna sintaza kompleksne soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot H_2O$: 15 mL H_2O	38
3.5. Reakcija spojeva FeC_2O_4 i $[CoC_2O_4(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ uz inicijalni množinski omjer 2:3	39
3.5.1. Sintaza kompleksnih soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot H_2O$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 2H_2O$ uz refluks: 25 mL H_2O	39
3.5.2. Sintaza kompleksne soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot 2H_2O$ starenjem smjese čvrstih ishodnih spojeva u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti	39
3.6. Reakcija spojeva FeC_2O_4 i $[CoC_2O_4(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ uz inicijalni množinski omjer 3:2	40
3.6.1. Hidrotermalna sintaza kompleksne soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot H_2O$: 20 mL H_2O	40

3.6.2. Sinteza kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ starenjem smjese čvrstih ishodnih spojeva u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti	40
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	41
4.1. Sinteza i identifikacija $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	41
4.1.1. Definiranje sintetskih uvjeta	41
4.1.2. Karakterizacija produkta	43
4.1.2.1. Difrakcijske metode	43
4.1.2.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR)	44
4.1.2.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)	45
4.2. Sinteza i identifikacija $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	46
4.2.1. Definiranje sintetskih uvjeta	46
4.2.2. Karakterizacija produkta	48
4.2.2.1. Difrakcijske metode	48
4.2.2.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR)	49
4.2.2.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)	51
4.3. Sinteza i identifikacija $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	52
4.3.1. Definiranje sintetskih uvjeta	52
4.3.2. Karakterizacija produkta	54
4.3.2.1. Difrakcijske metode	54
4.3.2.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR)	56
4.3.2.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)	57
§ 5. ZAKLJUČAK	58
§ 6. LITERATURNI VRELA	59
§ 7. PRILOG	IX
7.1. Analitički podatci za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IX
7.2. Analitički podatci za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	XX
7.3. Analitički podatci za spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	XVII
§ 8. ŽIVOTOPIS	XXXIV

§ 1. UVOD

Ovaj se diplomski rad bazira na sintezi i karakterizaciji kompleksnih spojeva kobalta(III) i željeza(III) s oksalatnim ionima, molekulama amonijaka te vode u koordinacijskoj sferi. Proučavani tip nastalih spojeva pobuđuje znanstveni interes budući da isti mogu poslužiti kao prekursori u pripravi katalizatora ili bimetalnih oksida posebnih svojstava i primjena.¹ Njihov termički raspad i/ili redukcija daju homogenu smjesu metala, nanometarskih dimenzija, što je posebno dobro istraženo u slučaju platinskih metala.² Koordinacijska kemija kobalta i željeza, pored primjene u tehnologiji novih materijala, od ogromnog je značaja i u biološkim sustavima. Željezo je u sklopu porfirinskog sustava kod molekule hemoglobina presudno za prijenos kisika kod većine životinja, dok je kobalt u sastavu kompleksnog spoja kobalamina prijeko potreban za stvaranje crvenih krvnih zrnaca, za održavanje stabilnosti i rada živčanih stanica te za regulaciju sinteze DNA.

Danas se kompleksi kobalta(III), kao i željeza(III) koriste u medicinske svrhe. Kompleksi kobalta se zbog svoje netoksičnosti za čovjeka koriste kao agensi pri liječenju bakterijskih i virusnih oboljenja, a čak se i sam kobalt u elementarnom stanju, u vidu radioaktivnog izotopa ⁶⁰Co koristi pri radioterapiji za liječenje malignih oboljenja. Heksaamminkobaltov(III) ion, kompleksni ion kao kationska komponenta kompleksne soli sintetizirane u okviru ovog rada također je i dio aktivnog farmaceutskog sastojka (eng. *API – active pharmaceutical ingredient*) kod *Cohexa*, lijeka sa snažnim antivirusnim djelovanjem.^{2b} Željezovi(III) kompleksi se, s druge strane, koriste prilikom liječenja sideropenične anemije, a za tu se svrhu, kao i za generalnu insuficijenciju željezom, koristi čak i fino dispergirani prah željeza u elementarnom stanju, kao dodatak određenoj prehrani (žitne i slične suhe namirnice).

Budući da su spojevi sintetizirani i okarakterizirani u okviru ovog rada novi, kao i kompleksne ionske specije koje ih tvore, potencijalna primjena kao i biološka aktivnost svojstva su koja tek treba istražiti. Međutim, značaj ovih spojeva je velik i on je fundamentalne prirode – radom je utvrđeno kako je kroz aspekt kristalnog inženjeringa, primjenom različitih reakcijskih uvjeta odnosno manipulacijom samih kemijskih reakcija, moguće dizajnirati različite zanimljive supramolekulske motive i nove potencijalne anorganske materijale te pri tom pobliže upoznati zakonitosti koje se tiču strukturne kemije i anorganske sinteze.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kompleksni spojevi i njihova stabilnost

Budući da se u reakcijskim sustavima opisanim ovim radom odvijaju kompeticije liganada i ravnoteže s kompleksima u otopinskom sustavu potrebno je okvirno ukazati na osnovnije kinetičke i termodinamičke parametre koji diktiraju doseg i ishod reakcija kao i na stabilnost kompleksnih vrsta općenito.

Spojevi kod kojih se razmatraju intramolekularne veze u vidu koordinacijske kovalentne veze nazivaju se *koordinacijski spojevi*, ili jednostavnije - *kompleksni spojevi (kompleksi)*.¹ Ligandi se u kompleksnim spojevima na metalni centar mogu vezati preko jednog ili više donorskih atoma. Prema tome postoje monodentatni, didentatni odnosno polidentatni ligandi (lat. *dentatus* = zubat/nazubljen). Ligandi koji imaju moć vezati se s jedne ili druge strane zovu se ambidentatni ligandi.⁶

Proučavane kompleksne vrste su heksakoordinirane i sljedećih tipova koordinacija: MA₆ (heksamonomodentatno koordiniranje), MA₃ (*tris*didentatno koordiniranje), MAB₄ (monodidentatno i tetramonomodentatno koordiniranje) te MA₂B₂ (*bis*didentatno i *bis*monodentatno koordiniranje).

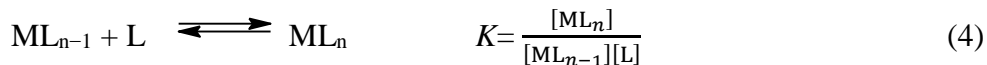
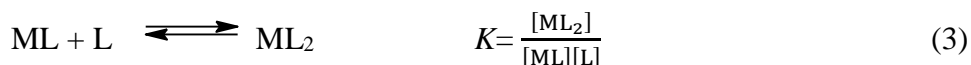
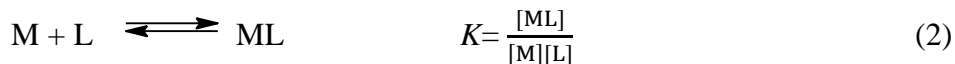
2.1.1. Generalna stabilnost kompleksnih spojeva u otopini

Kompleksni spojevi koji u otopinama podliježu, primjerice, reakcijama supstitucije liganada unutar 60 sekundi pri sobnoj temperaturi smatraju se labilnima. Inertni su kompleksni spojevi koji reagiraju tako sporo da smo im brzinu reakcije u stanju pratiti konvencionalnim tehnikama. Pojmovi labilnost i inertnost povezani su s kinetikom kemijske reakcije dok pojam stabilnosti kompleksnog spoja spada u termodinamičku domenu. Inertnost se kao kinetički pojam, stoga, ne smije miješati s pojmom stabilnosti koja je termodinamički termin. Termodinamike se tiču početno i konačno energijsko stanje neke reakcije, točnije položaj ravnoteže, koja ovisi o reakcijskoj Gibbsovoj energiji (jednadžba 1).⁷

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1)$$

Neki spojevi, koji su kinetički inertni, ujedno mogu pokazivati i stabilnost, no ti pojmovi nužno nisu povezani. Tako npr. kompleksni spoj $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ima veliku konstantu stabilnosti ($K = 10^{42}$), termodinamički je vrlo stabilan, no u otopinama pokazuje stanovitu kinetičku labilnost.⁷

Konstanta stabilnosti kompleksnih spojeva, K , vrijednost je koja služi kvantitativnom utvrđivanju stabilnosti kompleksnih spojeva. Konstanta stabilnosti se obično određuje titracijama (UV–Vis spektrofotometrijski, fluorimetrijski, NMR, kalorimetrijski, konduktometrijski itd.) pri čemu se prati određeni fizikalni parametar (apsorbancija, fluorescencija, provodnost itd.). Temeljem ovisnosti mjerene veličine tog fizikalnog parametra i koncentracije liganda odnosno kompleksa nelinearnom regresijskom analizom je moguće utvrditi stehiometrijske konstante ravnoteže. Za binarni sustav u kojem dolazi do koordinacije liganda (L) na metalni centar (M) vrijedi definicija konstanti stabilnosti^{7,8,10} iskazana jednadžbama 2, 3 i 4.

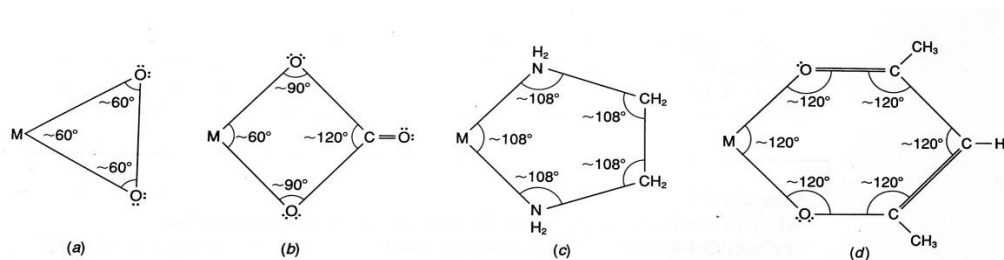


2.1.2. Kelatni ligandi i geometrija kelatnog prstena

Budući da proučavani spojevi posjeduju u koordinacijskoj sferi oksalatne ione, potrebno je ukratko ukazati na prirodu takve klase liganada. Oveći broj liganda, kao što je ranije naznačeno, se može na metalni centar koordinirati s više od jednog donorskog atoma. Ligand je time didentatan, odnosno polidentatan. Međutim, uz odgovarajući kut, zahvatnu udaljenost i nelinearnost kao početni uvjet, ligand se može ponašati kelatirajuće. Uglavnom se tu radi o organskim molekulama ili ionima s *N*– ili *O*– donorskim atomima, poput oksalatnog iona, etilendiamina, 2,2'–bipiridina, acetilacetona i EDTA (etilendiamintetraoctena kiselina).⁶

Geometrija kelatnog prstena može varirati od liganda do liganda. Tročlani prstenovi na primjeru molekule kisika didentatno koordinirane na metalni centar trpe velika unutarnja naprezanja, uz postojanje kuteva od približno 60° (slika 1 - a). Time je spoj termodinamički vrlo nestabilan i ne treba mu veliki energijski poticaj za izlazak liganda iz koordinacijske sfere. Karbonatni ligand didentatno vezan za metalni centar s istim zatvara četveročlani prsten (slika 1 - b). Nastala vrsta je termodinamički stabilija zbog porasta u iznosima kuteva, time i manjih internih naprezanja u kelatnom prstenu.

Jedna od najstabilnijih kelatnih tvorbi je peteročlani prsten. Primjer je etilendiamminski ligand kelatno vezan za metalni centar i kutevi u tako zatvorenom prstenu iznose približno 108° (slika 1 - c).⁹ Na isti se način ponašaju i oksalatni ioni u kompleksima.



Slika 1. Moguće prstenaste tvorbe koje kelatni ligandi tvore koordinirani na metalni centar.

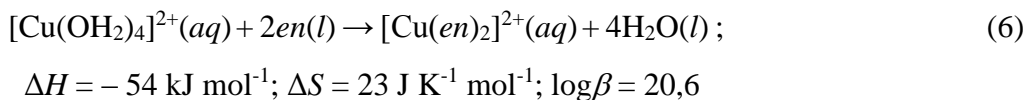
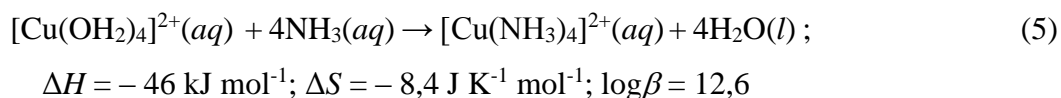
Ligandi su: a) molekula kisika, b) karbonatni ion, c) etilendiamin i d) acetilacetone⁹

Generalno govoreći, ukoliko su kutevi koje ligandi zatvaraju s metalnim centrom u rasponu otprilike od 90° do 120° , to vrlo povoljno utječe na stabilnost kompleksa, utoliko što je to raspon u kojem se javljaju i idealni kutevi koordinacijskog poliedra, kao posljedica hibridizacije metalnog centra.⁶ Navedena raznolikost geometrije kelatnog prstena mahom za posljedicu daje i različitost u zahvatnim udaljenostima – zahvat može djelovati povoljno ili nepovoljno na stabilnost kompleksa, ovisno o odabiru liganda, metalnog centra kao i o njegovom oksidacijskom stanju. Ako je zahvat prevelik, odnosno sjedno mjesto za metalni centar preširoko, uspostavljene kovalentne veze između metalnog centra i donorskih atoma liganda produljene su, time i oslabljene. Utvrđeno je da manja zahvatna udaljenost uz manji kation većeg naboja doprinosi većoj stabilnosti spoja, pogotovo se odnoseći na komplekse s peteročlanim prstenovima koji su tad kinetički najstabilniji.⁷

2.1.3. Kelatni efekt

Kelatni je efekt model koji vrsno opisuje zakonitost gdje kelatni ligandi tvore stabilnije komplekse od analognih monodentatnih liganada. Stabilnost se kod kelatnog efekta definira konstantom kemijske ravnoteže i isključivo je entropijski uvjetovana.

Za potkrijepu modela, etilendiammin i amonijak imaju vrlo slična donorska svojstva, odnosno Lewisovsku bazičnost. Oba liganda su N - donori i tvore u razmatranim kompleksima četiri veze Cu–N (jednadžbe kemijskih reakcija 5 i 6).



Ukupni je broj čestica u jednadžbi kemijske reakcije 5, prije i nakon kemijske pretvorbe ostao isti. Iz ukupno 5 jedinki reaktanata po jediničnoj reakciji nastalo je 5 jedinki produkata. Pripadna je vrijednost entropijske promjene, ΔS , negativnog iznosa. Kemijska reakcija prikazana jednadžbom 6 trpi pretvorbu iz ukupno 3 jedinice reaktanata u 5 jedinki produkata, uz pozitivni prirast entropije, odnosno porast nereda sustava. Ovo se vrlo povoljno odražava na nastajanje produkta, time i njegovu termodinamičku stabilnost. Kemijska je ravnoteža time pomaknuta u smjeru nastajanja produkata i iz jednadžbi kemijskih reakcija 5 i 6 da se uočiti kako porastom nereda iz nepovoljne negativnije u povoljnu pozitivniju vrijednost ΔS raste i vrijednost logaritma konstante kemijske ravnoteže, β . Logaritam konstante u razmatranju kelatnog efekta indikativna je veličina kako je ista izravno proporcionalna slobodnoj Gibbsovoj energiji¹⁰ (jednadžbe 7, 8 i 9).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln \beta \quad (8)$$

$$\Delta G = -2,303 RT \log \beta \quad (9)$$

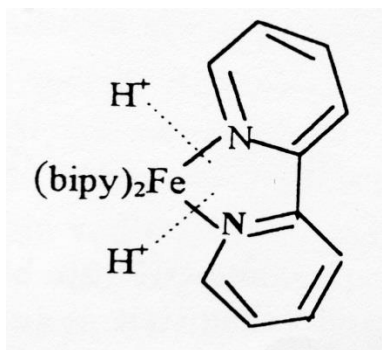
Uz termodinamičku stabilnost kelatni kompleksi pokazuju i stanovitu kinetičku inertnost. Kelatni je ligand vezan za metalni centar s dva svoja donorska atoma. Supstitucija monodentatnim ligandima moguća je tek kad su oba kraja kelatnog liganda disocirana od metalnog centra, što je kinetički nepovoljan ishod. Ukoliko je didentatni ligand s jedne strane spojen na metalni centar, a s druge slobodno “visi”, taj drugi donorski kraj dovoljno je blizu budućoj koordinacijskoj sferi i pod kontrolom je kelatne okosnice. Zbog toga je veća vjerojatnost da će se dogoditi preraspodjela koordinacijskih mjesta liganda nego adicija monodentatnog liganda prisutnog u otopini. Utvrđeno je da povećanje naboja metalnog centra uvjetuje smanjenje brzine reakcije supstitucije jer se time odlazeći ligand teže odvaja od metala. Također, povećanje naboja na metalnom centru ubrzat će reakciju asocijacijskog tipa, jer će elektronski par liganda biti lakše prihvaćen.⁷

2.1.4. HSAB načelo

Pearsonova takozvana HSAB (eng. *hard and soft acids and bases*) teorija (načelo) tvrdi da tvrda kiselina preferira reagirati s tvrdom bazom, dok meka kiselina preferira reagirati s mekom bazom. “Tvrdoću” karakteriziraju mali atomski/ionski radijus, veća elektronegativnost odnosno niža polarizabilnost ali veća mogućnost polarizacije. “Mekoću” određuju veliki atomski/ionski radijus, niska elektronegativnost odnosno veća polarizabilnost. Kompleksni spoj bit će to stabilniji što se u njemu nalazi po tvrdoći podudarnija Lewisova kiselina odnosno metalni centar i Lewisova baza odnosno ligand.⁶

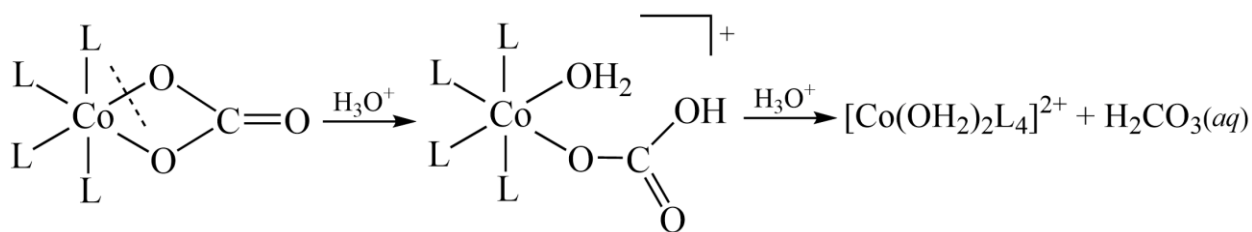
2.1.5. pH uvjeti

Zakiseljavanje otopine koja sadrži kompleksne vrste drastično smanjuje stabilnost kompleksa jer se time potpomaže disocijacija kelatnih skupina s metala. Tako se primjerice didentatno koordinirane molekule 2,2'-bipiridina u kompleksu $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ lako odvajaju od željeza(II), na način da se najprije odvoji jedan dušikov donor koji se protonira, što sprječava povratnu reakciju. Zatim se odvoji i protonira i drugi dušikov donor (slika 2).



Slika 2. Ilustracija mehanizma disocijacije liganda s metalnog centra kod 2,2'-bipiridinskog kompleksa željeza(II).⁷

Drugi je primjer kelatno vezani karbonatni ligand u kobaltovom kompleksu (slika 3) – isti se najprije odvoji jednim krajem, a uslijed protoniranja tog kraja bitno je smanjena vjerojatnost za povratnu reakciju. Potom se odvaja i drugi donorski kraj liganda, što je opet potpomognuto protoniranjem. Odvajanje tog kelatnog liganda, odnosno njegova protonima uvjetovana disocijacija, se odigrava u dva stupnja, pa prema principu “mikroskopske reverzibilnosti” povratna reakcija od produkata prema početnim reaktantima mora imati isti reakcijski mehanizam kao i reakcija stvaranja produkata. Drugim riječima, struktura prijelaznog stanja mora biti ista za oba reakcijska smjera.⁷



Slika 3. Ilustracija mehanizma disocijacije kelatnog prstena od metalnog centra kod karbonato- kompleksa kobalta(II) (L = neutralni monodentatni ligand).

2.2. Željezo

U elementarnom stanju ovaj kemijski element, odnosno smjesa više stabilnih izotopa: ^{54}Fe (5,9 %), ^{56}Fe (91,72 %), ^{57}Fe (2,1 %) i ^{58}Fe (0,28 %), pokazuje alotropiju u vidu α , γ , δ i ε željeza i prisutan je na Zemlji jedino kao *meteorno* željezo (iz svemira). U Zemljinoj je kori željezo najrašireniji metal – najdublja se unutrašnjost Zemlje pretežito od njega i sastoji te ono ondje postoji kao *telurno* željezo, u okviru kemijskih spojeva – u tehnološkom smislu rudâ. Gotovo su svi željezovi spojevi iz prirode eksploatabilni kao željezove rudače iz kojih se, redukcijom pomoću koksa, dobiva elementarno željezo – najvažniji tehnički i feromagnetični metal još od prethistorijskih vremena.

U neoksidirajućim mineralnim kiselinama otapa se s lakoćom tvoreći Fe(II) soli, dok se utjecajem koncentriranih oksidirajućih kiselina pasivizira stvaranjem zaštitnog sloja. Poput drugih elemenata pripadne 8. skupine (Ru i Os) i željezo može postojati u širokom rasponu oksidacijskih stanja: od -2 do $+6$. $+2$ i $+3$ su najčešća odnosno najstabilnija oksidacijska stanja u kojima je željezo zastupljeno kako u rudama, tako i u spojevima u živom svijetu. Poznato je da je u tijelu prosječnog odraslog čovjeka sadržano ukupno 5,85 g željeza, od čega 55 % otpada na hemoglobin, 10 % na mioglobin i 17 % na stanične hemove, u okviru krvi, mišića, koštane srži te raznih tkiva. Oko 17 % željeza dio je hemosiderina, odnosno feritina – intracelularnog proteina koji služi skladištenju željeza.^{3,4}

2.2.1. Binarni i ternarni spojevi željeza

Ultrafino-raspršeno željezo na zraku je piroforno, dok se krupni komadi željeza na suhom zraku oksidiraju tek pri zagrijavanju, dajući Fe_2O_3 i djelomično Fe_3O_4 . Na vlažnom zraku željezo hrđa u hidratni oksid, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Fe_2O_3 postoji u više formi: paramagnetična α -forma poznatija je kao hematit i kristalizira po tipu kristalne rešetke korunda ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). β -forma nastaje hidrolizom $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ili CVD metodom (eng. *chemical vapour deposition*) pri 570 K iz željezovog(III) trifluoroacetilacetonata. γ -Formu je moguće dobiti opreznom oksidacijom Fe_3O_4 (magnetit) zatim kristalizacijom pri čemu se dobije feromagnetični materijal. Fe_2O_3 je u vodi netopljiv, no tek slabije topljiv u kiselinama. Postoji nekoliko hidrata Fe_2O_3 – taloženjem Fe(III) u lužnatom mediju nastat će talog $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, drugačije napisano – 2Fe(O)OH . Nastali talog se u kiselinama otapa

dajući $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ion, dok u koncentriranoj otopini lužine nastaje $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$. Poznato je više formi $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ i one se u prostoru povezuju bridovima $\{\text{FeO}_6\}$ oktaedara u lančaste strukture. Minerali getit i lepidokrocit upravo su α - i γ - $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$.

S halogenim elementima u temperaturnom intervalu od 470 do 570 K željezo tvori FeF_3 , FeCl_3 , FeBr_3 i FeI_2 . FeCl_3 (kao i FeBr_3) kristalizira po tipu rešetke BiI_3 dok u plinovitom stanju do 970 K postoji kao dimer, a tek preko 1020 K kao monomer. FeCl_3 i FeBr_3 se koriste kao jake Lewisove kiseline i djeluju kao katalizatori u reakcijama organske sinteze. FeI_3 se vrlo lako raspada na FeI_2 i I_2 , međutim pri inertnim ga je uvjetima ipak moguće dobiti i to reakcijom $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ i elementarnog joda. Analogni halogenidi željeza(II), FeX_2 , nastaju reakcijom elementarnog željeza i pripadne halogenovodične kiseline.⁴

S elementarnim će sumporom željezo pri povišenim temperaturama dati FeS , dok FeS_2 – željezov(II) polisulfid, u prirodi dolazi u sastavu piritne rude.

2.2.2. Kompleksi željeza

U ovom potpoglavlju je kroz sažeti uvid u najpoznatije željezove komplekse generalno ukazano na njegovu specifičnu koordinacijsku prirodu i supramolekulske ustroje (strukturne motive) koje preferira. Željezo je u kompleksnim spojevima najčešće heksakoordinirano (primjerice $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), no također može biti tetrakoordinirano (npr. $[\text{FeCl}_4]^-$) i heptakoordinirano (npr. $[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{OH}_2)]$).⁴ Manje poznati, no ne i rijetki su pentakoordinirani kompleksi $\text{Fe}(\text{III})$, primjerice $[(\text{porfirin})\text{Fe}(\text{OAr})]$.⁵ Najstabilnije – ujedno i najistraženije oksidacijsko stanje željeza je +3.

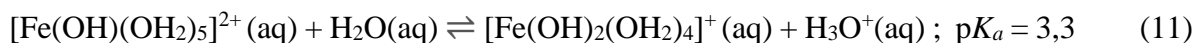
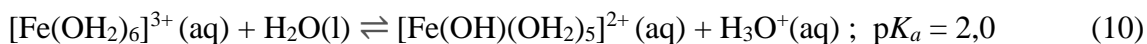
Još od samih početaka koordinacijske kemije kompleksi su željeza među prvima istraživani, budući da je prijelaz boje uslijed koordinacije liganada vrlo indikativan. To je odmah našlo primjenu u kemijskoj analizi, gdje se može spomenuti jedan od poznatijih testova na fenole koji koordinacijom na $\text{Fe}(\text{III})$ daju tamnoljubičasti kompleksni ion $[\text{Fe}(\text{OAr})_4]^-$ (Ar = aril).⁵ Željezo(III) se u matricama, s druge strane, najpouzdanije detektira dodatkom pentan-2,4-diona pri čemu nastaje intenzivno crveno obojeni kompleks $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$.

Prema Pearsonovoj HSAB teoriji opisanoj u poglavlju 2.1.4. željezo(III) najviše preferira *O*-donirajuće ligande, odnosno s istima će tvoriti stabilnije komplekse. To, naprotiv, ne znači da željezo(III) nije u stanju tvoriti stabilne komplekse s npr. *N*-donirajućim ligandima što, dapače, nije rijedak slučaj. U sljedećim je potpoglavljima naveden pregled značajnijih željezovih kompleksnih vrsta.

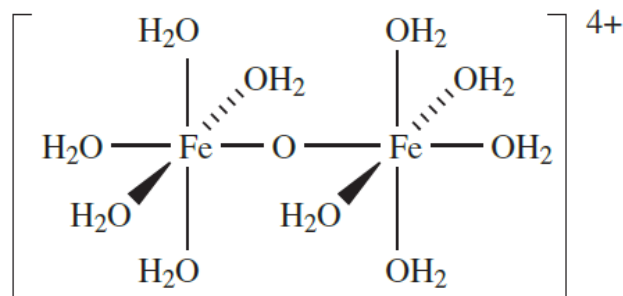
2.2.2.1. Akva- kompleksi željeza

Uzme li se za primjer željezov(III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), treba naglasiti da svih devet molekula vode u kristalima soli nisu vezane istim tipom veze. Šest ih je koordinativno vezano za ion željeza(III), dok su tri preostale molekule vode takozvane kristalne molekule vode i svoju ulogu u kristalnoj rešetki ostvaruju nekovalentnim interakcijama. Spomenutih šest molekula vode s $\text{Fe}(\text{III})$ tvori $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ kompleksnu vrstu, a ista je zastupljena i kod $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ i drugih. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tvori analogni kompleksni kation, s razlikom u oksidacijskom stanju željeza.

Navedene su $\text{Fe}(\text{III})$ soli sve u vodi dobro topljive – nastale otopine starenjem lako poprime žutosmeđe nijanse uslijed hidrolize $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ odnosno nastajanja hidroksospecija $\text{Fe}(\text{III})$ (10 i 11).



Daljnijim stajanjem dolazi do nastajanja smeđeg taloga koji potječe od hidroksidâ željeza odnosno hidratiziranih oksida željeza. Pored navedenog, u otopini $\text{Fe}(\text{III})$ soli je prisutna i dinuklearna kompleksna vrsta željeza(III) – $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ (slika 4). Ista posjeduje linearni $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ most koji uključuje *d* orbitalu Fe i *p* orbitalu O u okviru (*d-p*) π veze.⁴



Slika 4. $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ kompleksni ion nastao uslijed hidrolize $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ iona. ⁴

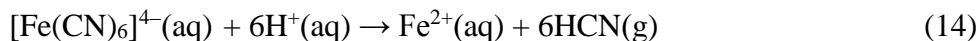
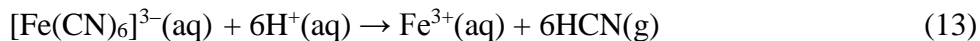
2.2.2.2. Cijano- kompleksi željeza

Najpoznatiji cijano- kompleksi, kako željeza, tako i općenito su heksacijanoferati – kemijske vrste koje su zadnjih dvjesto godina u masovnoj komercijalnoj uporabi u okviru industrije pigmenata, boja te fototiska. Heksacijanoferat(II) i heksacijanoferat(III) najstabilnije su kompleksne vrste željeza s cijanidnim ligandima koje nalazimo u okviru komercijalno dostupnih kalijevih odnosno natrijevih soli (npr. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) te u sklopu berlinskog odnosno Turnbullovog modrila.⁴

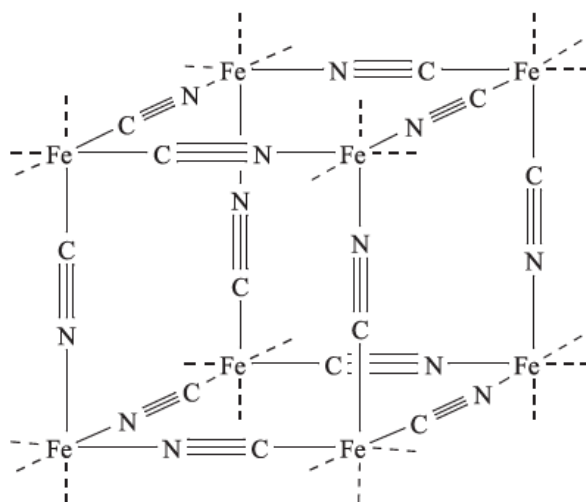
Heksacijanoferatni(II) ion – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oktaedarski je koordinirana kompleksna vrsta koja sadrži Fe(II) u niskospinskom stanju. Budući da su svih šest elektrona u t_{2g} nivou orbitala spareni, kompleksna vrsta je dijamagnetična. Vodene otopine koje sadrže $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ blijedožuto su obojene. Oksidacijom $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dobiva se heksacijanoferatni(III) ion - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, reakcijom prema jednadžbi 12 ili elektrolitičkim postupkom. Fe(III) je kod potonje specije također u niskospinskom stanju, međutim zbog postojanja jednog nesparenog elektrona radit će se o paramagnetičnom kompleksu. Upravo zbog razlike u elektronskoj strukturi spomenutih kompleksa cijanidne je ione dosta lakše supstituirati kod $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, nego kod $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Treba dodati da je iz istog razloga boja otopine koja sadrži $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ vrste, žutonarančaste boje.



Stabilnost obaju kompleksa uvelike ovisi o pH vrijednosti – zakiseljavanjem otopina s pripadnim vrstama dolazi do protoniranja cijanidnih iona i razvijanja plinovitog cijanovodika (13 i 14), na način objašnjen u poglavlju o stabilnosti kompleksa, 2.1.5.



Doda li se u otopinu s $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ionima otopina s Fe^{2+} trenutno dolazi do taloženja tamnoplavog kompleksa – Turnbullovog modrila. S druge strane, ukoliko se pomiješaju otopine s $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i Fe^{3+} nastat će berlinsko modrilo. Oba su kompleksa hidratne soli formule $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 14$; prikaz strukture na slici 5). Fe^{3+} i Fe^{2+} ioni su u navedenim kompleksima u niskospinskom stanju. Fe^{2+} ion je d^6 konfiguracije, odnosno ima sve elektrone sparene, dok Fe^{3+} s d^5 konfiguracijom ima jedan nespareni elektron. Modra boja kompleksa rezultat je prijenosa nesparenog elektrona između $\text{Fe}(\text{III})$ i $\text{Fe}(\text{II})$ centara, odnosno mijenjanja spinskih stanja. Za usporedbu, spoj $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ potpuno je bijel, budući da sadrži samo $\text{Fe}(\text{II})$.⁴ Na koncu treba dodati da će se N–kraj cijanidnog mosta, kao tvrđa Lewisova baza vezati za Fe^{3+} centar, kao tvrđu Lewisovu kiselinu. C–kraj je mekša baza, stoga se radije veže za Fe^{2+} koji je mekša kiselina.



Slika 5. Osmina jedinične ćelije topljivog berlinskog modrila – $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Isti strukturni motiv je zastupljen i kod klasičnog berlinskog kao i Turnbullovog modrila.⁴

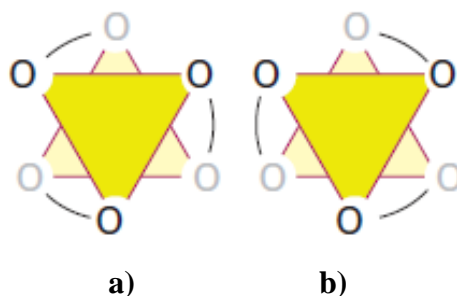
Kod strukture prikazane slikom 5 svaki je Fe^{n+} centar u oktaedarskom okruženju, bilo kao $\{\text{FeC}_6\}$ ili $\{\text{FeN}_6\}$. Navedeno se premošćujuće svojstvo cijanidnih iona pokazalo jako važnim kod dizajniranja raznih polimernih odnosno feromagnetičnih materijala.⁴

2.2.2.3. Oksalatni kompleksi željeza

Poput cijanidnih liganada i oksalatni sa željezovim metalnim centrima mogu tvoriti beskonačne kovalentne strukture. U ovom potpoglavlju je obrađeno nekoliko najznačajnijih oksalatnih kompleksa s Fe(II) i Fe(III) s uvidom u potencijalnu primjenu.

Aktualni izazovi u kemiji materijala usredotočeni su na sinteze novih multifunkcionalnih materijala s potencijalnom primjenom u industriji i razvoju molekulskih magneta, feromagneta, kiralnih materijala, supravodiča te u fotofizici. U prilog tomu prijenos naboja moguć u okviru *tris*(oksalato)metalatnih(III) aniona prikladan je upravo za modulaciju navedenih multifunkcionalnih svojstava. Fleksibilan način vezanja oksalata kao i premoštenja među paramagnetičnim metalnim centrima omogućuju dizajniranje dvo- i trodimenzijskih multifunkcionalnih magneta. Uvođenjem kiralnosti u ove materijale moguće je postići i magneto-kiralni dikroizam – svojstvo zbog kojeg je moguće magnetskim poljem utjecati na apsorpciju svjetla u kiralnom mediju. Preciznije, radi se o promjeni apsorpcije nepolarizirane svjetlosti magnetiziranim kiralnim materijalom (svjetlosnim medijem), ovisno o smjeru magnetizacije.¹¹ U skladu s navedenim, *tris*(oksalato)ferat(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, ujedno polazna vrsta korištena za sinteze u okviru ovog diplomskog rada, perspektivna je gradivna jedinica zahvaljujući svojim magnetskim, kiralnim i fotokemijskim svojstvima odnosno zbog mogućnosti da gradi dvo- i trodimenzijske mrežaste strukture. Ista je kompleksna vrsta važan prekursor i kod sinteze nanoferita.¹¹

$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ je *tris*didentatan tip kompleksne vrste koji spada u simetrijsku grupu D_3 – budući da je time zadovoljen uvjet optičke izomerije, postoji enantiomerni par: Λ - $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ i Δ - $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Ti su stereoizomeri (slika 6) optički aktivni, tj. u stanju su zakretati ravninu polarizirane svjetlosti ulijevo (Λ -enantiomer), odnosno u istom kutnom iznosu udesno (Δ -enantiomer).¹²



Slika 6. Apsolutna konfiguracija: a) Δ - $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ i b) Λ - $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.¹²

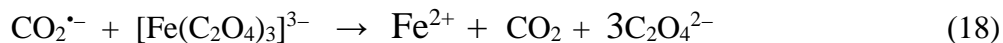
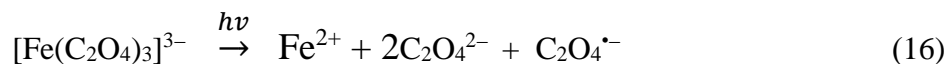
Zahvaljujući ranije spomenutoj mogućnosti prijenosa naboja s oksalatnih liganada, kompleks $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ lako stupa u fotokemijske reakcije. Takav se tip reakcija generalno može opisati kvantnim prinosom, Φ . Kvantni prinos je određen brojem događaja (događaji su u fotokemiji tip kemijske reakcije) po fotonu apsorbirane svjetlosti s obzirom na reaktante i produkte. Vrijednosti kvantnog prinosa se kreću između 0 i 1, no u slučaju lančanih reakcija vrijednost može biti i veća od 1.

Utvrđeno je da fotolitičkom reakcijom iz hidroksiželjezova(III) iona u kiselom (pH 2,5 – 5) nastaju željezov(II) ion i hidroksilni radikal (15) uz relativno niske kvantne prinose ($\Phi_{\text{Fe(II)}} = 0,14 \pm 0,04$ pri 313 nm; $\Phi_{\text{OH}} = 0,14 \pm 0,04$ pri 310 nm).¹⁷

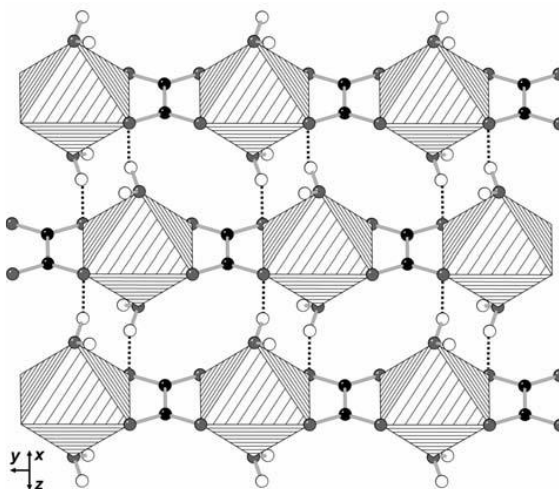


Kvantni prinos reakcije nastajanja Fe(II) , $\Phi_{\text{Fe(II)}}$, drastično se povećava ukoliko je željezo koordinirano karboksilatnim ligandom, kao što je oksalatni ion ($\Phi_{\text{Fe(II)}} = 1,24$ pri 300 nm, pH ≈ 2 i $c([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}) = 6 \text{ mmol dm}^{-3}$).

$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ je, prema tome, izuzetno fotosenzitivna vrsta, pa nalazi primjenu u kemijskoj aktinometriji (metoda za mjerenje jakosti Sunčevog zračenja – insolacije). Utjecajem vidljivog i ultraljubičastog dijela elektromagnetskog zračenja dolazi do redukcije Fe(III) u Fe(II) , prijenosom naboja s fotoinduciranog liganda na metalni centar. Mehanizam navedenog „fotodogađaja“ opisan je jednadžbama kemijskih reakcija 16, 17 i 18.¹⁷

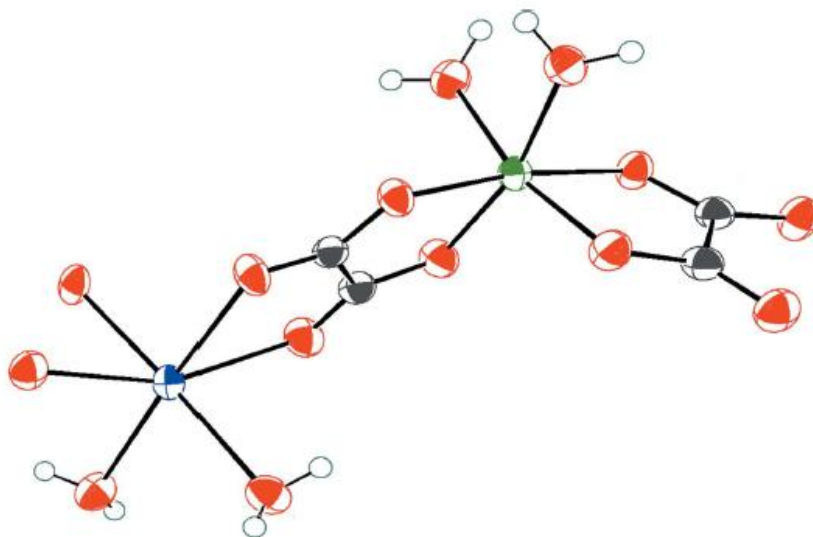


Posebnu pažnju treba posvetiti i koordinacijskom polimeru - željezovu(II) oksalatu dihidratu, $[\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{OH}_2)_2]$, da bi se uvidom u njegovu kristalnu strukturu odnosno ilustraciju supramolekulskog ustroja stekla cjelovitija slika o prirodi oksalato- kompleksâ željeza. $[\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{OH}_2)_2]$ je poznat u okviru minerala humboldtina, pronađenog u mrkom ugljenu, lignitu te pegmatitu kao sekundarni mineralni materijal. Naizmjeničnim slaganjem $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ i Fe^{2+} iona tvori se jednodimenzijaska beskonačna lančasta struktura, paralelna kristalografskom smjeru $[010]$. Drugim riječima, jedna se oksalatna jedinica kelatno koordinira na dva susjedna $\text{Fe}(\text{II})$ centra premošćujući ih ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ –koordinacija). Molekule vode u kristalu imaju esencijalnu infrastrukturnu ulogu – one vodikovim vezama, koje ostvaruju s oksalatima susjednog lanca, povezuju lance međusobno (slika 7).¹⁴



Slika 7. Kristalna struktura $[\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{OH}_2)_2]$. Prugasto istaknuto – kationski poliedar, crno – ugljik, sivo – kisik, bijelo – vodik, iscrtkano – vodikove veze.¹⁴

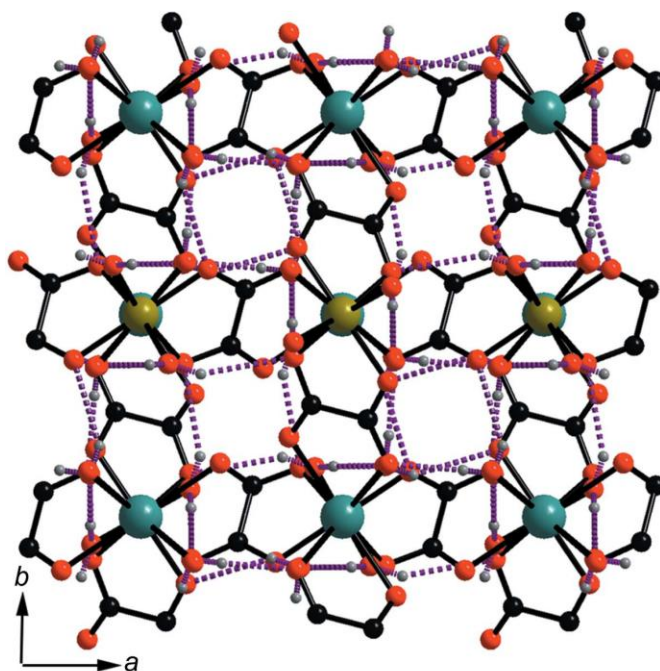
Poput $[\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{OH}_2)_2]$ i koordinacijski polimer $[\text{NaFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ sadrži beskonačne jednodimenzijske lančaste strukture, građene od $\{\text{FeO}_4(\text{OH}_2)_2\}$ i $\{\text{NaO}_4(\text{OH}_2)_2\}$ oktaedara premoštenih oksalatnim ionima. Drugim riječima, i Na^+ i Fe(III) tvore s molekulama vode i oksalatnih iona $\{\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2\}$ oktaedre (M = metalni centar) kao što je to i u kompleksnom anionu spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$, priređenom u okviru ovog diplomskog rada. S druge strane, potonji nije polimerni spoj već je dvostruka ionska sol. Budući da su oksalatni ioni kod $[\text{NaFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ međusobno u *cis*- položaju i $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -koordinaciji, lanci se protežu po *cik-cak* obrascu (slika 8).¹⁵ Na koncu treba naglasiti da su u kompleksnom anionu – $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^-$ (u sastavu naznačene kompleksne soli) molekule vode u *trans*- položaju, dok oksalatni anioni leže u ekvatorijalnoj ravni.



Slika 8. ORTEP prikaz povezanosti dijela lanca kod $[\text{NaFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$; plavo – natrij; crveno – kisik; crno – ugljik; zeleno – željezo; bijelo – vodik. ¹⁵

Nadalje, susjedni se lanci kod spomenutog koordinacijskog polimera vodikovim vezama među molekulama vode i oksalatnih iona vežu u 2D kovalentne mreže (slika 9). Navedeni je primjer jedan od rijetkih bimetalnih oksalatnih kompleksa sa željezom(III) te jedini do sad priređeni kompleks tipa $[\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ uopće ($n = 2$ ili 4 ; $0 \leq x \leq 4$; A = kation alkalijskog metala; M = trovalentni metalni kation).

Ovaj tip spojeva posebno je zanimljiv jer može imati ulogu katalizatora i ionskog izmjenjivača, a zahvaljujući mikroporoznosti pokazuje i svojstva slična zeolitima. Termolizom $[\text{NaFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ ali i drugih kompleksnih spojeva iz iste klase dobivaju se ternarni, odnosno bimetalni oksidi – primjerice NaFeO_2 .¹⁵



Slika 9. Prikaz dijela kristalne strukture $[\text{NaFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ duž kristalografske osi c . Lanci kationskih poliedara premošteni oksalatnim jedinicama prostiru se duž kristalografskih smjerova a i b tvoreći tunele duž smjera c ; plavozeleno – natrijev kation; zelenožuto – željezov(III) ion; crveno – kisik; crno – ugljik; ljubičasto – vodik; ljubičasto iscrtkano – vodikove veze.¹⁵

2.3. Kobalt

Kobalt je prilično rijedak kemijski element koji u elementarnom stanju postoji isključivo u meteoritima kao jedini i stabilni izotop ^{59}Co . Iznimno, u Zemljinoj ga je kori moguće naći u jako malim količinama, i to legiranog s meteornim željezom. Ovaj metal postoji u elementarnom stanju u dvama temperaturno ovisnim alotropima. β –modifikacija kristalizira po tipu guste heksagonske slagaline dok pri temperaturi preko $417\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolazi do faznog prijelaza u α –modifikaciju – odnosno do rekristalizacije po tipu kubične plošno-centrirane slagaline.¹⁶

Budući da se rude kobalta u prirodi pojavljuju zajedno s rudama drugih metala, posebice nikla i bakra, isti se obično dobiva kao nusproizvod tijekom dobivanja navedenih metala. Proces dobivanja elementarnog kobalta prilično je složen te zahtijeva različite tehnološke operacije, a njihova vrsta i broj ovise o izvoru metala. Odvojeni i pročišćeni kobalt se relativno malo koristi u elementarnom stanju – najviše se upotrebljava za poboljšanje svojstava legura i to kobaltom legiranih čelika, supertvrđih legura i kompozita otpornih na habanje zatim visokotemperaturnih legura. Uz željezo kobalt je i najvažniji feromagnetski materijal iz kojeg se, u kombinaciji sa željezom i niklom, izrađuju permanentni magneti. Pored navedenog, umjetno dobiveni izotop ^{60}Co služi kao izvor γ –zračenja pri liječenju malignih oboljenja u medicinskoj radioterapiji.¹⁶

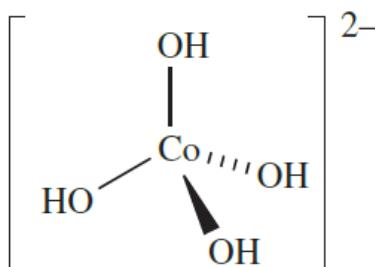
Kobalt se slabo otapa u razrijeđenim mineralnim kiselinama, tvoreći Co(II) soli, dok ga koncentrirane oksidirajuće kiseline (npr. dušična kiselina), pasiviziraju stvaranjem površinskog zaštitnog oksidnog sloja. Poput drugih elemenata pripadne 9. skupine (Rh i Ir) i kobalt može postojati u širokom rasponu oksidacijskih stanja: od -2 do $+4$. Kao i kod željeza, $+2$ i $+3$ su najstabilnija oksidacijska stanja kobalta, time i najčešća u spojevima nađenima u prirodi. Treba napomenuti da je $+2$ stanje stabilnije i dominira u okviru binarnih odnosno pretežno ionskih specija dok je manje stabilno $+3$ oksidacijsko stanje predominantno kod koordinacijske kemije kobalta. Krećući od mangana, s rasponom oksidacijskih stanja od -3 do $+7$, koje slijedi željezo u rasponu od -2 do $+6$, nužno je uočiti trend smanjenja istog raspona, kao i stabilnosti viših oksidacijskih stanja unutar periode. Neobična se oksidacijska stanja, poput Co(I) i Co(IV) , zbog niske stabilnosti ne mogu naći u prirodi, već se priređuju u inertnim uvjetima, često kao organometalni spojevi, stabilizacijom s π –akceptorskim ligandima.⁴

2.3.1. Binarni i ternarni spojevi kobalta

Kobalt je manje reaktivan od željeza (19 i 20) – no njemu nalik, pokazuje piroforna svojstva ukoliko je ultrafino raspršen. Inače elementarni kobalt reagira s kisikom tek pri povišenim temperaturama, dajući oksid s miješanim oksidacijskim stanjima – Co_3O_4 ($\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$). Co_3O_4 kristalizira po tipu strukture normalnog spinela ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) sadržavajući viskospinski $\text{Co}(\text{II})$ u tetraedarskim šupljinama i niskospinski $\text{Co}(\text{III})$ u oktaedarskim šupljinama. Zbog toga je navedeni spoj lošiji električni vodič od Fe_3O_4 , u kojemu su i viskospinsko $\text{Fe}(\text{II})$ i niskospinsko $\text{Fe}(\text{III})$ u podjednakom oktaedarskom okruženju.



Hidratni će se oksid kobalta(III) taložiti dodatkom suviška lužine $\text{Co}(\text{III})$ topljivim solima ili propuhivanjem zraka kroz vodenu suspenziju $\text{Co}(\text{OH})_2$. Miješani se metalni oksidi tipa MCoO_2 , gdje je M alkalijski kation, mogu prirediti grijanjem smjese oksidâ i sastoje se iz slojevitih struktura građenih od $\{\text{CoO}_6\}$ oktaedara, povezanih preko zajedničkih bridova. M^+ ioni se nalaze među opisanim slojevima. Od posebnog značaja iz iste klase spojeva je LiCoO_2 , koji se koristi u litij-ion galvanskim člancima. Kobaltov(II) oksid (CoO), teško-topljiva maslinastozelena krutina dobiva se termolizom karbonata ili nitrata bez pristupa zraka i kristalizira po tipu strukture NaCl . Grijanjem u struji zraka pri temperaturama od 770 K CoO prelazi u ranije spomenuti Co_3O_4 . Od hidroksida kobalta zabilježen je jedino $\text{Co}(\text{OH})_2$, teško-topljiva krutina. Svježe istaloženi $\text{Co}(\text{OH})_2$ je plavi i stajanjem postaje ružičast – uzrok tome je promjena koordinacije $\text{Co}(\text{II})$ centara.⁴ Isti je amfoternog karaktera i topiv je u vrućim koncentriranim lužinama, pri čemu nastaje $[\text{Co}(\text{OH})_4]^-$ (slika 10).⁴



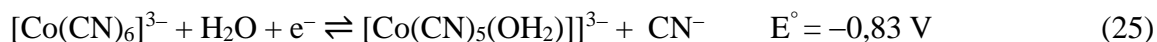
Slika 10. $[\text{Co}(\text{OH})_4]^-$ kompleksna vrsta nastala otapanjem $\text{Co}(\text{OH})_2$ u suvišku lužine.⁴

Otkako je oksidacijsko stanje kobalta +3 *per se* manje stabilno od +2, postoji tek nekolicina binarnih Co(III) spojeva, među kojima vrlo malo komercijalno dostupnih. Jedini takav binarni halogenid jest smeđi CoF_3 , izostrukturn s FeF_3 , spomenutim u potpoglavlju 2.2.1. Isti je iznimno jak oksidans i koristi se kao fluorirajuće sredstvo napr. pri sintezi perfluoriranih organskih spojeva. CoF_3 će nastati ukoliko se kobalt zagrijava u struji fluora pri 520 K, međutim s Cl_2 , Br_2 i I_2 nastat će halogenid formule CoX_2 . Reakcijom bezvodnog CoCl_2 i HF pri 570 K nastaje teško topljivi CoF_2 koji kristalizira po tipu rešetke rutila (TiO_2). Plavi, bezvodni CoCl_2 dobiva se sintezom iz elemenata i ima CdCl_2 tip strukture. Jako je higroskopan što prati promjena boje u blijedorozu, uslijed promjene tetraedarske koordinacije Co(II) u oktaedarsku. Zeleni, bezvodni CoBr_2 također se dobiva sintezom iz elemenata, međutim kristalizira ili po tipu CdCl_2 ili CdI_2 rešetke. U vodi je topljiv i iz otopina može nastati plavoljubičasti dihidrat ili crveni heksahidrat. S druge strane, grijanjem elementarnog kobalta i jodovodika nastaje plavocrni CoI_2 koji kristalizira po CdI_2 tipu rešetke. Iz vodene se otopine izlučuje kao crveni heksahidrat.

2.3.2. Kompleksi kobalta

U ovoj je cjelini kroz sažeti pregled koordinacijske kemije kobalta generalno ukazano na stabilnost kobaltovih kompleksnih vrsta, zatim na specifičnu koordinacijsku prirodu i strukturne motive, odnosno gradivne jedinice koje kobalt preferira. Također, razrađena je klasifikacija različitih tipova izomerije, budući da su isti svojstveni širokom rasponu kobaltovih kompleksa.

Otapanjem većine Co(II) soli u vodi nastaje stabilni $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ion, dok nestabilni $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, nastaje tek elektrolitičkom oksidacijom otopine CoSO_4 u kiselim uvjetima. Koliko je $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ nestabilna vrsta govori činjenica da se u vodi vrlo brzo raspada na Co(II) i pri tome se oslobađa kisik s primjesama ozona. Zamjenom *O*-donirajućeg *akva*-liganada *N*-donirajućim, npr. bpiridinom, stabilnost Co(III) kompleksa se drastično povećava. U prilog tome, amonijak, etilendiamin i cijanidni ioni redom će povećati stabilnost pripadnih kompleksnih specija, što potvrđuju vrijednosti standardnih redukcijskih potencijala (21 – 25).



Nizu kompleksâ (21 – 25) raste stabilnost u tolikoj mjeri da je, primjerice, konstanta stabilnosti za $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ za $\approx 10^{30}$ veća od konstante stabilnosti za $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Prije svega treba naglasiti da je kobalt(III), kako u *akva*-kompleksu, tako i u potonje spomenutom nizu kompleksa u niskospinskom stanju – trostruko degenerirani t_{2g} nivo oktaedarskog polja zastupljen je sa šest sparenih elektrona, dok dvostruko degenerirani e_g nivo ostaje nepopunjen. Budući da je doprinos energije sparivanja – P , kao i t_{2g} nivoa energiji stabilizacije kristalnog polja – $CFSE$ (eng. *crystal field stabilization energy*) jednak za sve navedene komplekse, razlika je jedino u energiji cijepanja oktaedarskog polja, Δ_o – većoj kod kompleksa s N -donirajućim ligandima negoli kod *akva*-kompleksâ (jednadžba 26).

$$CFSE = -(0,4 \cdot 6)\Delta_o + 2P = -2,4\Delta_o + 2P \quad (26)$$

Zahvaljujući svemu spomenutom, kompleksi kobalta(III) pokazuju izvjesnu kinetičku inertnost. Drugim riječima, takvi kompleksi nisu kinetički labilni kao što jesu kod Co(II) , stoga je teško izvršiti supstituciju liganada. Iz tog se razloga isti priređuju jedino oksidacijom iz pripadnih Co(II) prekursora. Kao što je utvrđeno ranije, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ je stabilna vrsta, dok se, s druge strane, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ lako oksidira. Isto je i s drugim amminskim kompleksima: $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ se može pripremiti iz $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ tek pri inertnim uvjetima, *in situ*. Od stabilnijih Co(II) kompleksa, pored $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, nailazimo i na tetraedarski koordinirane $[\text{CoX}_4]^{2-}$ vrste ($X = \text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}, \text{I}^{-}$), a postoji i stabilna dinuklearna *kloro*- vrsta: $[\text{Co}_2\text{Cl}_6]^{2-}$.

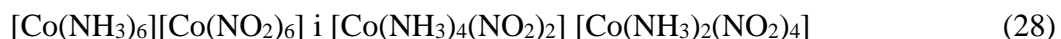
Dok su Co(III) kompleksi pretežito oktaedarski koordinirani i niskospinski su, postoji široka paleta koordinacijâ kod Co(II) , koji su visokospinski.

2.3.2.1. Izomerija kod kompleksâ kobalta

Još je Alfred Werner – dobitnik Nobelove nagrade za svoj pionirski rad u području koordinacijske kemije i otac suvremene anorganske kemije, početkom 20. stoljeća počeo uviđati da u spojevima kobalta iste molekulske formule ne moraju biti zastupljeni isti tipovi veza. Kada je u molekuli prisutna različita povezanost atoma radi se o strukturnoj izomeriji, koja može biti ionizacijskog, hidratnog, koordinacijskog i veznog tipa. Svi su navedeni tipovi prisutni kod kobaltovih kompleksa. Pored strukturne još nailazimo na prostornu odnosno stereoizomeriju – uzrokovanu različitim prostornim smještajem atoma, atomskih skupina ili iona oko centralnog iona. Pri tome razlikujemo geometrijsku (*cis/trans* i *fac/mer*) izomeriju te optičku izomeriju.¹⁷

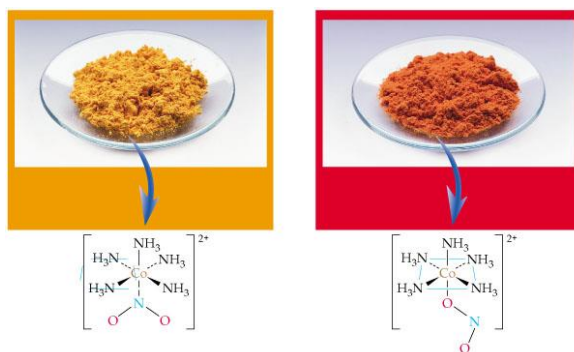
Kod ionizacijske izomerije jedan izomer posjeduje određen ligand kovalentno vezan za metalni centar, dok u drugom izomeru isti ligand postaje protuion nekovalentno vezan za taj kompleks. Primjer za to su ljubičasti $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ i crveni $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$. Samo će potonji, posljedično, sa srebrovim ionima taložiti netopljivi bromid.¹⁸

Ukoliko su u okviru određenog spoja i kationski i anionski dio kompleksni, odnosno oba posjeduju metalni centar s određenim ligandima, može doći do koordinacijske izomerije. Na temelju različite raspodjele liganada i njihove međusobne zamjene na dvama metalnim centrima dobiju se različiti izomeri (27 i 28).



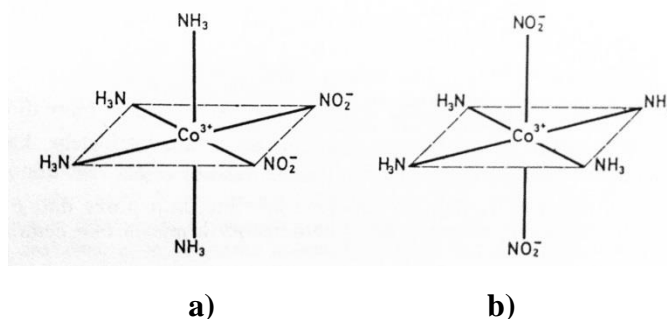
Kako se određeni ligandi mogu na metalni centar koordinirati preko jednog ili drugog donorskog kraja, pripadne kompleksne vrste mogu pokazivati veznu izomeriju. Tako pentaamintiocijanatokobaltov(III) ion ima dva vezna izomera: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]^{2+}$, otkako je tiocijanatni ion u stanju koordinirati se kao *N*– ili *S*– donor.

Do iste pojave dolazi ukoliko je ambidentatni ligand nitritni ion, stoga postoji izomerni par: crveni $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$, s *O*-donirajućim *nitrito*- ligandom i žuti $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, s *N*-donirajućim *nitro*- ligandom (slika 11). Interkonverzija žutog u crveni izomer moguća je spontano, ili potpomognuta toplom $\text{HCl}(\text{aq})$, dok crveni izomer prelazi u žuti uz UV iradijaciju.⁴



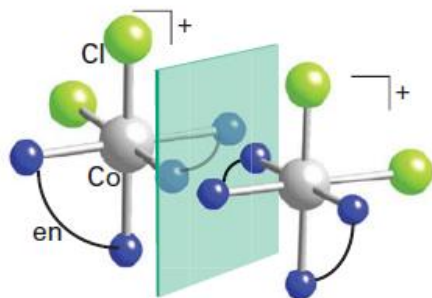
Slika 11. Vezni izomeri – žuti $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ i crveni $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$.⁴

Glede prostorne izomerije kobaltovim je kompleksima svojstvena *cis/trans* – geometrijska izomerija te optička izomerija. Čim više, kod jedne kompleksne vrste može biti prisutno više tipova izomerije – što za posljedicu ima utjecaj na različite tipove slaganja. Kod oktaedarskog kompleksa tipa MA_4B_2 , gdje su A i B monodentatni ligandi, ligandi B mogu biti u *cis*- ili *trans*-položaju, kao kod kompleksnog kationa $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^+$ (slika 12).¹⁷



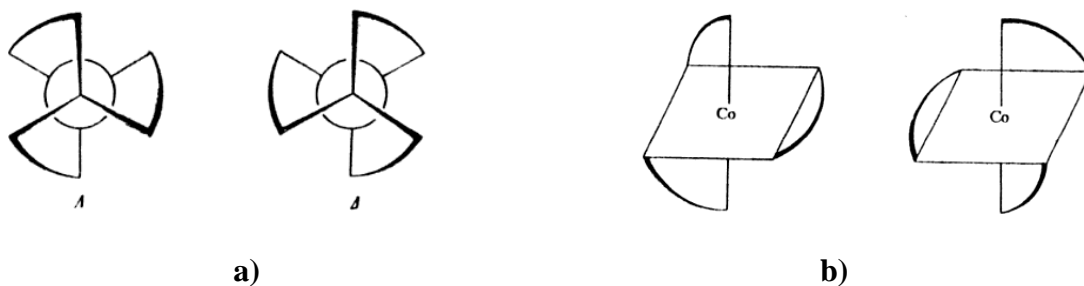
Slika 12. Primjer *cis* (a) i *trans* (b) izomerije kod oktaedarskog kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^+$.¹⁷

Ako se kod takvog *cis*-izomera četiri monodentatna liganda (A) zamijene dvama didentatnim ligandima, poput etilendiamina, karbonatnog ili oksalatnog iona, nastat će enantiomerni par: kiralni – optički aktivni izomeri (slika 13).¹²



Slika 13. Enantiomerni par kiralnog kompleksnog iona $cis-[CoCl_2(en)_2]^+$.¹²

Jedan od prvih slučajeva na kojem se izučila optička aktivnost kiralnih kompleksa prijelaznih metala je *tris*(etilendiammin)kobaltov(III) ion – $[Co(en)_3]^{3+}$ (slika 14). Izomere ovog spoja je Alfred Werner 1912. prvi put uspio razdvojiti iz racemata metodom frakcijske kristalizacije, a 1913. dobio je Nobelovu nagradu za ispitivanje oktaedarske koordinacije i izomerije.¹⁸ Analogno navedenim kompleksima i $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ je također kiralna i optički aktivna kompleksna vrsta.

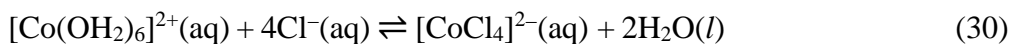
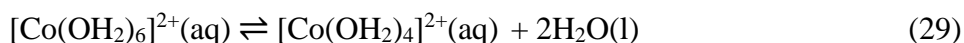


Slika 14. a) Apsolutna konfiguracija enantiomera $[Co(en)_3]^{3+}$ iona (Λ i Δ stereoizomeri);
b) ilustracija dotičnih enantiomernih oblika $[Co(en)_3]^{3+}$ iona.¹⁸

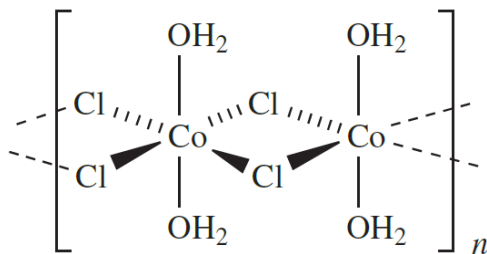
2.3.2.2. Akva- kompleksi kobalta

Važan dio priče o akva- kompleksima predložen je u 2.3.2. potpoglavlju razjašnjavanjem stabilnosti kobaltovih kompleksa. Akva- kompleksi kobalta, posebice Co(II) od velike su važnosti pri sintezama većine Co(III) kompleksa – naime, glede ranije spomenute kinetičke labilnosti, akva- kompleksi Co(II) česti su prekursori zbog olakšane supstitucije liganada, kao i oksidacije do Co(III).

Otapanjem većine Co(II) soli, poput $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i drugih, u vodi, doći će do nastajanja $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Međutim, utvrđeno je i postojanje ravnoteže između tetraedarske i oktaedarske koordinacije (29). Doda li se u otopinu s $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ malo razrijeđene klorovodične kiseline trenutno dolazi do promjene boje, budući da je nastankom novog – tetraklorokobaltova(II) kompleksa došlo do promjene koordinacije iz oktaedarske u tetraedarsku (30). Ovim se može potkrijepiti tvrdnja o kinetičkoj labilnosti Co(II) akva- kompleksa.



S druge strane, čvrsti je $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ građen od *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ iona. Tetrahidratna sol građena je od *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, dok je dihidrat istog spoja koordinacijski polimer, građen od oktaedara $\{\text{CoCl}_4(\text{OH}_2)_2\}$ vezanih preko zajedničkih bridova (slika 15). Nadalje, heksahidrati Co(II) bromida, jodida, sulfata, nitrata i perklorata u krutom su stanju građeni od $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ oktaedara.⁴

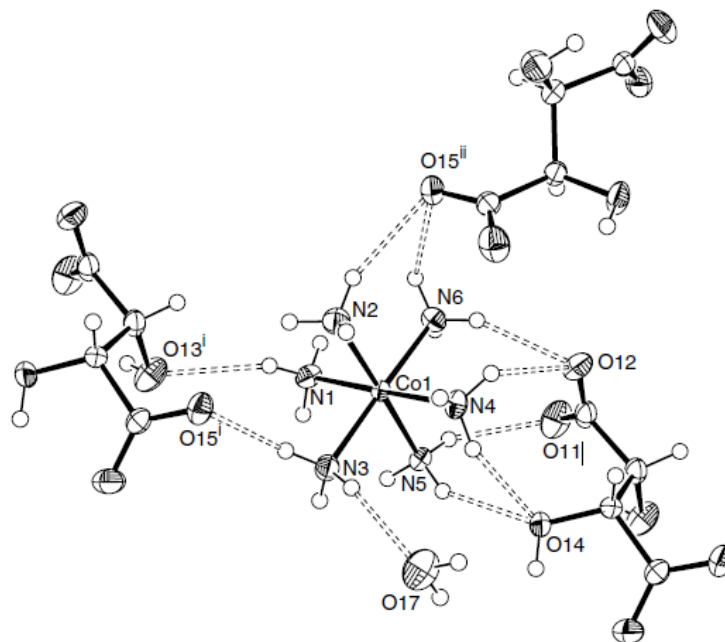


Slika 15. $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ građeni od lanca $\{\text{CoCl}_4(\text{OH}_2)_2\}$ oktaedara.⁴

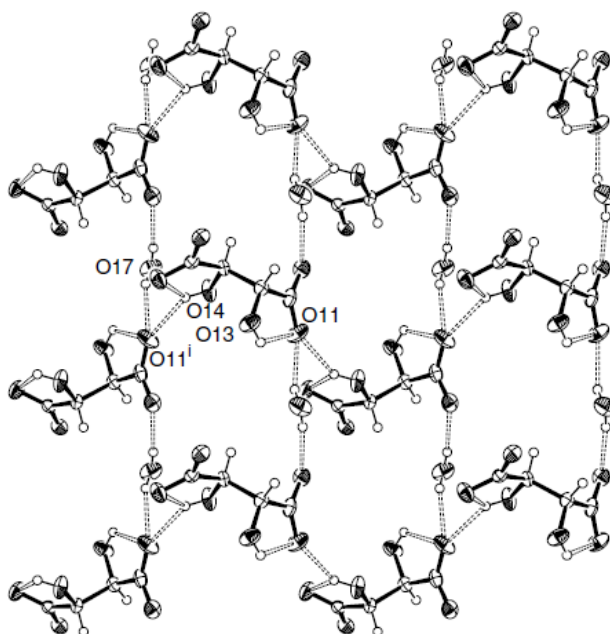
2.3.2.3. Aminski i oksalatni kompleksi kobalta

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksni ion izoliran je kao halogenidna sol, tipa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Također, priređena je i strukturno okarakterizirana nekolicina heksaamminkobaltovih(III) dvostrukih kompleksnih soli: heptatiocijanatodimerkurat(II) – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Hg}_2(\text{SCN})_7]$ (ref. 20), *tris*(malonato)ferat(III) – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ref. 21), *tris*(oksalato)kobaltat(III) – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ref. 22), klorid tartarat – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ref. 23) i druge. Sinteze takvih kompleksa u posljednje vrijeme pobuđuju značajni interes, budući da $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ može imati ulogu tzv. *anionskog receptora*. Isti mogu služiti vezanju aniona u različitim matricama (npr. otpadne tekućine), kao i njihovo prepoznavanje u smislu *anionskih senzora*. Zabilježena je upotreba navedenog Co(III) kompleksa kao anionskog receptora za fluoroanione, anorganske i organske oksoanione te različite anione tipa SeCN^- i N_3^- .²³ Također, ovakvi su anionski receptori *a posteriori* ti koji usmjeravaju slaganje organskih i kompleksnih aniona na supramolekulskoj razini, budući da nude veliki broj donora za ostvarivanje vodikovih veza. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ posjeduje šest amminskih skupina od kojih svaka ima po tri potencijalna smjera za ostvarivanje vodikovih interakcija i, u konačnici, mogućnost organizacije 3D nekovalentnih mreža. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ je, pored navedenog, dobra gradivna jedinica jer ne zahtijeva skupe i složene sintetske puteve te je prilično stabilna i kinetički inertna vrsta *per se*.

Na primjeru strukture spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, kod kojeg su $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ receptori tartaratnih aniona, lijepo se da uočiti navedeno svojstvo mogućnosti višestrukog donorstva vodikove veze kod dotičnog kompleksnog kationa (slika 16). Tartaratni ioni i molekule vode tvore 2D mreže, odnosno slojeve koji se protežu kristalografskim smjerom [010] (slika 17). Takvi se slojevi međusobno povezuju vodikovim ($\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$) vezama duž smjera [100], tvoreći konačan 3D ustroj. Kompleksni će kationi pri tom biti raspoređeni među (001) ravninama.²³



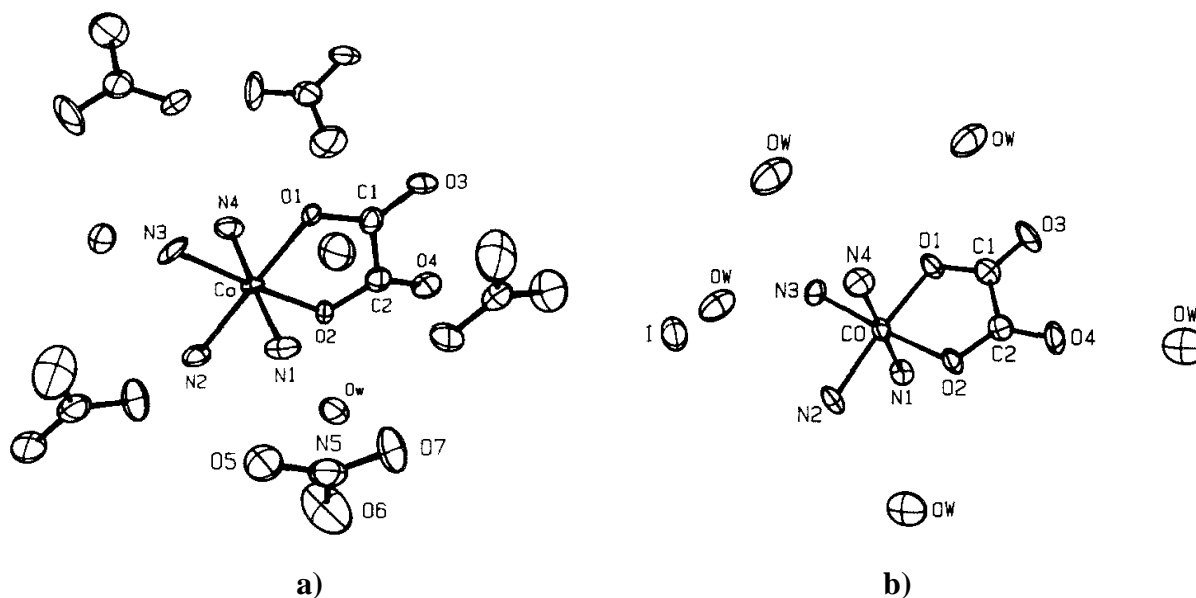
Slika 16. ORTEP prikaz primarne i dijela sekundarne koordinacijske sfere $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ u okviru kompleksne soli $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Iscrtkano – vodikove veze; O11–O15 pripadaju $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ionu; N1–N6 odnose se na aminske atome dušika; O17 pripada molekuli vode. ²³



Slika 17. Prikaz oksalatnih iona i molekula vode povezanih vodikovim vezama (iscrtkano) u slojevitou strukturu spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, duž kristalografskog smjera $[010]$. ²³

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$ – miješana oksalato-aminska kompleksna vrsta, proučavana u sklopu ovog diplomskog rada, također je bila predmet interesa kod izučavanja fenomena kristalizacije, u okviru optički aktivnog $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i racemičnog $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹⁹ Naime, ustanovljeno je da različiti odabir protuiona (aniona) očekivano mijenja i supramolekulski ustroj, što za posljedicu može utjecati na način kristalizacije. U konkretnom slučaju, enantiomeri mogu kristalizirati kao optički aktivne vrste ili kao racemat. Ukoliko određene molekule imaju izraženiji afinitet za jednim te istim enantiomerom nastat će smjesa enantiomerno čistih kristala. Kod racemata će, s druge strane, oba enantiomera kristalizirati s podjednakom zastupljenošću u jediničnoj ćeliji.

Kation $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$, kod nitratne soli, je na udaljenosti od 3,20 Å okružen nitratnim ionima i molekulama kristalne vode. Vodikove interakcije ostvaruju se među aminskim atomima vodika i atomima kisika nitratnih iona: $[\text{N}(-\text{NH}_3) \cdots \text{O}(\text{NO}_3^-)]$. Kod jodidne soli je utvrđeno da su kompleksnom kationu najbliži susjedi, na udaljenosti od 3,20 Å, molekule kristalne vode – vodikovim interakcijama povezane s aminskim atomima vodika: $[\text{N}(-\text{NH}_3) \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O})]$ (slika 18).



Slika 18. ORTEP prikaz kationa $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$ i vrstâ koje ga okružuju na udaljenosti od 3,20 Å (C1–C2 i O1–O4 = oksalatni ion; N1–N4 = amin; N5 i O5–O7 = nitratni ion; O_w = kristalna voda; I = jodidni ion); a) $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹⁹

Jodidni protuioni su prilično dalje od kompleksnog kationa. Upravo zbog razlike u anionima, naizgled identični kompleksni kationi u dvama spojevima pokazuju uočljive razlike u geometriji koordinacijskog poliedra, koje se najviše odnose na duljine ekvatorijalnih Co–N veza u odnosu na aksijalne. Kod nitratne su se soli aksijalne Co–N veze pokazale kraćima od ekvatorijalnih, dok je utvrđeno obratno kod jodidne soli. Za takvu razliku su zaslužni nitratni ioni, koji ostvaruju s vodikovim atomima ekvatorijalnih amina mreže prilično jakih vodikovih veza. Kod istog spoja je na supramolekularnoj razini organiziran lanac kationa, povezanih vodikovim vezama nekoordiniranih oksalatnih atoma kisika i ekvatorijalnih aaminskih vodika, po obrascu: $\text{Co-ox} \cdots (\text{NH}_3)_2\text{-Co-ox} \cdots (\text{NH}_3)_2\text{-Co-ox} \cdots (\text{NH}_3)_2\text{-Co-} \dots$ (ox = oksalatni ion, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Kako je na početku naglašeno, nitratni su ioni u najbližem susjedstvu kationa i s amminskim vodicima čine prilično čvrstu nesimetričnu mrežu, dok se jodidni se ioni zbog veće udaljenosti od kompleksnog kationa neće ni približno slično ponašati. U konačnici, treba dodati i da anioni igraju veliku ulogu kod smanjenja libracijskih i rotacijskih stupnjeva slobode -NH_3 liganada, stoga će, uzimajući u obzir sve navedeno, nitratna kompleksna sol kristalizirati kao smjesa čistih enantiomera, a jodidna kao racemat.¹⁹

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i instrumentne metode analize

3.1.1. Materijali

U reakcijama opisanima u ovom radu korištene su sljedeće komercijalno dostupne kemikalije: etanol, 96 % (p.a., Gram–Mol), aceton (p.a., T.T.T.), amonijak, 25 % (p.a. Gram–Mol), vodikov peroksid, 30 % (p.a., T.T.T.), sumporna kiselina, 96–98 % (p.a., Carlo Erba), oksalna kiselina dihidrat (p.a., Kemika), natrijev oksalat monohidrat (p.a., Kemika), kobaltov(II) karbonat monohidrat (p.a., Alfa Aesar), kobaltov(II) nitrat heksahidrat (p.a., Merck), amonijev željezov(II) sulfat heksahidrat (p.a., Alkaloid).

3.1.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku prikupljeni su difrakcijski podatci pomoću Philips PW 3710 difraktometra. Instrument koristi Cu–K α zračenje (40 kV, 40 mA) u Bragg–Brentano geometriji. Usitnjeni je uzorak nanesen u tankom sloju na nosač izrađen od jediničnog kristala silicija. Difraktogrami su prikupljeni u kutnom području 4–40 ° (2 θ). Za obradu podataka korišten je program DiffraX.

3.1.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Podatci rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu prikupljeni su automatskim difraktometrom Oxford Diffraction Xcalibur 3 s molibdenskom anodom, grafitnim monokromatorom i CCD detektorom Sapphire3. Valna duljina monokromatskog Mo–K α zračenja iznosi 0,7107 Å.

3.1.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Analiza je provedena na instrumentu Mettler–Toledo TGA/SDTA851° u aluminijskim posudicama zapremnine 40 μ L, u struji kisika, u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C, brzinom zagrijavanja 10 °C min^{–1}. Rezultati su obrađeni programom Mettler STAR° 14.00.

3.1.5. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrveni spektri snimljeni su na spektrofotometru PerkinElmer FT-IR spectrometer Spectrum TWO, metodom prigušene totalne refleksije (*ATR*) u području valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} pri razlučenju od 2 cm^{-1} . Rezultati su obrađeni programom Spectrum 10.4.

3.2. Priprava ishodnih supstancija

3.2.1. Priprava kalijeva *tris*(oksalato)ferata(III) trihidrata, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

18,6 mL 10 %-tne otopine dihidrata oksalne kiseline dodano je u vruću vodenu otopinu amonijeva željezova(II) sulfata heksahidrata (priređenu otapanjem 4 g spoja u vrućoj vodi zakiseljenoj s 0,7 mL 2 mol dm⁻³ H₂SO₄). Reakcijska smjesa je pažljivo zagrijana do vrenja, zatim je puštena da se nastali žuti talog FeC₂O₄ sedimentira. Bistra otopina iznad žutog taloga je oddekantirana, na talog je zatim dodano oko 15 mL vruće destilirane vode i promiješano. Takav je postupak čišćenja dekantiranjem ponovljen tri puta. Dobivenom željezovom(II) oksalatu dodana je vruća vodena otopina kalijeva oksalata monohidrata (2,6 g u 8 mL H₂O) i u tako priređenu suspenziju dodano je kap po kap 9 mL 20 %-tne otopine H₂O₂, uz održavanje temperature do 40 °C. Nastala smeđa suspenzija zagrijana je do vrenja i u nju je polagano dodano, bez daljnjeg zagrijavanja i uz miješanje, 5,9 mL 10 %-tne otopine dihidrata oksalne kiseline. Dodatkom oksalne kiseline sav je talog otopljen – vruća otopina je profiltrirana i ostavljena da se hladi pri sobnoj temperaturi. U netom ohlađenu otopinu dodano je u malim obrocima 10-ak mL 96 %-tnog etanola, čime je potaknuta kristalizacija željenog produkta. Isti je u zamračenoj prostoriji odfiltriran preko Büchnerovog lijevka pri sniženom tlaku, ispran hladnom smjesom etanola i vode u omjeru 1:1, zatim acetonom. Spoj je sušen 10 minuta strujom zraka (pri sniženom tlaku), zatim dva dana stajanjem na zraku i sobnoj temperaturi u zamračenim uvjetima.

3.2.2. Priprava željezova(II) oksalata, FeC₂O₄

Željezov(II) oksalat priređen je prema postupku opisanom pod 3.2.2. Nakon što je triput izvršen postupak čišćenja dekantiranjem, nastali žuti talog FeC₂O₄ profiltriran je preko Büchnerovog lijevka uz snižen tlak i ispran s 3 obroka po 3 mL acetona. Konačno, produkt je pušten stajati na zraku jedan dan da se u potpunosti osuši.

3.2.3. Priprava tetraamminoksalatokobaltova(III) nitrata monohidrata, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Za dobivanje $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ prvo je priređen $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$. 2 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ otopljeno je u smjesi od 10 mL vode i 5 mL $\text{NH}_3(\text{aq})$, w = 25 %. Otopini je zatim dodana otopina $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 g u 2 mL H_2O). Smjesa je prebačena u epruvetu za odsisavanje i kroz nju je propuštana jaka struja zraka uz pomoć sniženog tlaka tijekom 1,5 – 2 h. Reakcijska smjesa je u međuvremenu promijenila boju iz ružičaste u tamnocrvenu. Otopina je na vodenoj kupelji uparena do trećine volumena pri čemu je polagano dodano, u malim obrocima, 600 mg $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Nova otopina je dodatno uparena na pola datog volumena nakon čega je prebačena u čašu, prekrivena parafilmom i puštena pri sobnoj temperaturi nekoliko dana da voda hlapi. Nastali ružičastocrveni kristali $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ profiltrirani su filtracijom pri sniženom tlaku i sušeni na zraku dva dana. Opisanim je postupkom postignuto iskorištenje od 53 %.

0,5 g $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ otopljeno je u 5 mL vode uz blago zagrijavanje. Uz neprekidno miješanje je dodano 0,25 g dihidrata oksalne kiseline i smjesa je grijana 15 minuta ispod vrelišta. Hlađenjem smjese do sobne temperature došlo je do izlučivanja ružičastocrvenih kristala $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kristali su ofiltrirani i osušeni ($\eta = 67 \%$).

3.3. Reakcija spojeva $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ uz inicijalni množinski omjer 1:3

3.3.1. Sinteza kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pri sobnoj temperaturi: 17 mL H_2O

66 mg $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol) otopljeno je u 15 mL H_2O pri sobnoj temperaturi. 37 mg $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mmol) zasebno je otopljeno u 2 mL H_2O , što je dodano u prvu otopinu, uz mješanje. Boja smjese je pri tome prešla iz ružičaste u ružičastonarančastu. Izmjereni pH otopine bio je 7. Čaša s reakcijskom smjesom je poklopljena parafilmom i puštena stajati. Nakon sedam dana izlučili su se narančastosmeđi kristali poliedarske morfologije iz rozocrvene matičnice ($m = 0,0203 \text{ g}$; $\eta = 36,22 \%$).

3.3.2. Sinteza kompleksnih soli $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pri sobnoj temperaturi: 11 mL H_2O

66 mg $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol) otopljeno je u 10 mL H_2O uz zagrijavanje do vrelišta. 37 mg $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mmol) zasebno je otopljeno u 1 mL usključale vode. što je dodano u prvu otopinu, uz mješanje. Boja smjese je prešla iz ružičaste u ružičastonarančastu dok je izmjereni pH otopine iznosio 7. Nakon jednog sata stajanja nastaju dugi narančastosmeđi igličasti kristali koji su sljedećeg sata izolirani i izvagani ($m = 0,0103 \text{ g}$; $\eta = 32,0 \%$).

Matičnica je nakon filtracije poklopljena parafilmom i puštena stajati. Kroz dva dana se izlučilo isprva još igličastih kristala, za kojima su ubrzo počeli kristalizirati poliedarski kristali. Analizom je ustanovljeno da su svi poliedarski kristali spoj formule $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kao kod sinteze 3.3.1.

3.3.3. Sinteza kompleksnih soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]-[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uz refluks: 16 mL H_2O

U okrugloj tikvici je otopljeno 66 mg $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol) u 15 mL H_2O uz zagrijavanje. 37 mg $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mmol) zasebno je otopljeno u 1 mL H_2O , što je dodano u prvu otopinu, uz miješanje. Boja je pri miješanju trenutno prešla iz ružičaste u ružičastocrvenu, uz blago замуćenje. Smjesa je uz povratno hladilo zagrijavana 2 sata pri temperaturi vrenja, uz povremeno miješanje. Po završetku zagrijavanja smjesa je profiltrirana od nastalog narančastog taloga ($m = 0,00005 \text{ g}$) i prebačena u čašu poklopljenu parafilmom. Izmjereni pH otopine je bio 7. Nakon 2 dana izlučili su se ružičasti prizmatični kristali štapićastog habitusa ($m = 0,01064 \text{ g}$; $\eta = 29,37 \%$).

Matičnica profiltrirana nakon izolacije kristala poklopljena je parafilmom i puštena stajati. Nakon četiri dana izlučili su se poliedarski kristali identična sastava kao i kod sinteza 3.3.1. i 3.3.2. ($m = 0,01141 \text{ g}$; $\eta = 31,0 \%$).

3.3.4. Hidrotermalna sinteza kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 10 mL H_2O

U *PTFE* reaktoru autoklava je djelomično otopljeno 66 mg $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol) u 9 mL H_2O pri sobnoj temperaturi. U nastalu otopinu je dodana prethodno pripravljena otopina 37 mg (0,075 mmol) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u 1 mL H_2O . Zatvoreni autoklav je postavljen u termostatisani sušionik na 110°C jedan sat. Po isteknutom vremenu grijač je isključen te je sve pušteno da se polagano hladi. Sljedeći dan je autoklav otvoren te je rezultat sinteze bila bistra ružičastonarančasta otopina ($\text{pH} = 5$) uz neznatno sitnog taloga.

Matičnica je profiltrirana, pokrivena parafilmom i puštena stajati. Kroz četiri dana iskristalizirali su krupni jedinični kristali dviju morfologija: nekolicina štapića i mnogo poliedara. Kristali su izolirani filtriranjem i pod mikroskopom mehanički odvojeni. Iskorištenje reakcije, obzirom na ukupnu masu obiju formi od 0,012 g, iznosi 33,13 %.

3.3.5. Sinteza kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ starenjem smjese čvrstih ishodnih spojeva u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti

74 mg $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,25 mmol) i 40 mg $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,08 mmol) pomiješani su i temeljito samljeveni u ahatnom tarioniku. Rozonarančastoj smjesi je prvo snimljen IR spektar, potom je prenesena u ravnomjernom sloju na polietilenski nosač. Nosač je hermetički zatvoren u staklenoj komori nad vodom i pušten da stoji 20 dana. Nakon toga je smjesi, koja je u međuvremenu poprimila smeđu boju, snimljen IR spektar.

3.4. Reakcija spojeva $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ uz inicijalni množinski omjer 1:1

3.4.1. Sinteza kompleksnih soli $[Co(NH_3)_6][Fe(C_2O_4)_3]$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH)_2] \cdot 2H_2O$ pri sobnoj temperaturi: 15 mL H_2O

66 mg $[CoC_2O_4(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ (0,225 mmol) otopljeno je u 10 mL H_2O uz zagrijavanje do vrelišta. 110 mg $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ zasebno je otopljeno u 5 mL vrele vode, što je dodano u prvu otopinu, uz mješanje. Boja se promijenila iz ružičaste u ružičastonarančastu dok je izmjereni pH otopine iznosio 7. Već nakon pola sata počinju kristalizirati dugački narančastosmeđi igličasti kristali koji su nakon dva sata izolirani filtriranjem i izvagani ($m = 0,02429$ g ; $\eta = 25,16$ %).

Matičnica je nakon filtracije poklopljena parafilmom i puštena stajati. Kroz dva dana se izlučilo malo vrlo sitnih poliedarskih kristala ($m = 0,00445$ g).

3.4.2. Sinteza kompleksne soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH)_2] \cdot 2H_2O$ uz refluks: 25 mL H_2O

U okrugloj tikvici je otopljeno 148 mg $[CoC_2O_4(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ (0,50 mmol) u 20 mL H_2O uz blago zagrijavanje. 246 mg $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,50 mmol) zasebno je otopljeno u 5 mL H_2O , što je dodano u prvu otopinu, uz mješanje. Boja se pri tome promijenila iz ružičaste u ružičastonarančastu. Reakcijska smjesa je uz povratno hladilo zagrijavana sat vremena pri temperaturi vrenja, uz povremeno mješanje. Po završetku zagrijavanja smjesa je profiltrirana od smeđecrvenog taloga i prebačena u čašu poklopljenu perforiranim parafilmom. Izmjereni pH otopine bio je 7. Nakon 2 dana izlučili su se ružičasti poliedarski kristali ($m = 0,03500$ g ; $\eta = 14,50$ %).

Matičnica profiltrirana nakon izolacije kristala poklopljena je parafilmom i puštena stajati. Nakon četiri dana izlučili su se isti poliedarski kristali identična sastava kao i kod sinteza 3.3.1. i 3.3.2. ($m = 0,05733$ g ; $\eta = 23,74$ %).

3.4.3. Hidrotermalna sinteza kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$: 15 mL H_2O

U *PTFE* reaktoru autoklava je djelomično otopljeno 88 mg $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3 mmol) u 10 mL H_2O pri sobnoj temperaturi. U nastalu otopinu je dodana prethodno pripravljena otopina 147 mg (0,3 mmol) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u 5 mL H_2O . Zatvoreni autoklav je postavljen u termostatirani sušionik na 110 °C jedan sat. Sljedeći dan je autoklav otvoren te je rezultat sinteze bistra rozonarančasta otopina ($\text{pH} = 5$) uz neznatne količine sitnog taloga.

Matičnica je profiltrirana pri sniženom tlaku, pokrivena parafilmom i puštena stajati. Kroz četiri su dana iskristalizirali krupni ružičasti prizmatični kristali štapićastog habitusa ($m = 0,039 \text{ g}$; $\eta = 26,1 \%$).

3.5. Reakcija spojeva FeC_2O_4 i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ uz inicijalni množinski omjer 2:3

3.5.1. Sinteza kompleksnih soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]-[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uz refluks: 25 mL H_2O

U okrugloj tikvici je otopljeno 61 mg $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,21 mmol) u 25 mL H_2O uz blago zagrijavanje. U otopinu je dodano 20 mg FeC_2O_4 (0,14 mmol) koji se uskoro sedimentira na dno tikvice. Reakcijska smjesa je uz povratno hladilo zagrijavana dva sata pri temperaturi vrenja, uz povremeno miješanje, pri čemu je boja suspenzije prešla iz žute u smeđu. Po završetku zagrijavanja smjesa je profiltrirana pri sniženom tlaku od smeđeg taloga i prebačena u čašu poklopljenu parafilmom. Nakon tri dana izlučuju se jedinični kristali dviju morfologija – štapičasti i poliedarski. Kristali su izolirani filtriranjem i proučeni pod mikroskopom čime je ustanovljeno da se ne mogu mehanički odvojiti zbog sraštavanja. Iskorištenje reakcije, obzirom na zbirnu masu obiju kristalnih formi od 0,0085 g, iznosi 8,4 %.

3.5.2. Sinteza kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ starenjem smjese čvrstih ishodnih spojeva u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti

61 mg $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,21 mmol) i 20 mg FeC_2O_4 (0,14 mmol) pomiješani su i temeljito samljeveni u ahatnom tarioniku. Ružičastožutoj smjesi je prvo snimljen IR spektar, potom je prenesena u ravnomjernom sloju na polietilenski nosač. Nosač je hermetički zatvoren u staklenoj komori nad vodom i pušten da stoji 20 dana. U međuvremenu je smjesa poprimila žutosmeđu boju, uz pojavu sitnih ružičastih kristalića. Smjesi je snimljen IR spektar.

3.6. Reakcija spojeva FeC_2O_4 i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ uz inicijalni množinski omjer 3:2

3.6.1. Hidrotermalna sinteza kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$: 20 mL H_2O

U *PTFE* reaktoru autoklava djelomično je otopljeno 122 mg $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,42 mmol) u 20 mL H_2O pri sobnoj temperaturi. U nastalu je otopinu dodano 89 mg FeC_2O_4 (0,62 mmol). Zatvoreni autoklav je postavljen u sušionik termostatiran na 110 °C dva sata. Po isteknutom vremenu grijač je isključen te je sve pušteno da se polagano hladi. Sljedeći dan je autoklav otvoren te je rezultat sinteze bistra ružičastogrimizna otopina ($\text{pH} = 9$) uz nešto sitnog svijetlosmeđeg taloga.

Matičnica je profiltrirana pri sniženom tlaku, pokrivena parafilmom i puštena stajati. Kroz tri su dana iskristalizirali krupni ružičasti prizmatični kristali štapićastog habitusa, uz dva do tri poliedarska kristala i nešto crnog amorfno taloga ($m = 0,0708 \text{ g}$; $\eta = 34,17 \%$).

3.6.2. Sinteza kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ starenjem smjese čvrstih ishodnih spojeva u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti

122 mg $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,42 mmol) i 89 mg FeC_2O_4 (0,62 mmol) pomiješani su i temeljito samljeveni u ahatnom tarioniku. Ružičastožutoj smjesi je prvo snimljen IR spektar, potom je prenesena u ravnomjernom sloju na polietilenski nosač. Nosač je hermetički zatvoren u staklenoj komori nad vodom i pušten da stoji 20 dana. U međuvremenu je smjesa poprimila žutosmeđu boju, uz pojavu sitnih ružičastih kristalića. Smjesi je snimljen IR spektar.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza i identifikacija $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.1.1. Definiranje sintetskih uvjeta

Kompleksnu sol $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bilo je moguće prirediti reakcijama spojeva $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, uz inicijalne množinske omjere 1:3 i 1:1. Također, isti je produkt priređen reakcijama spojeva FeC_2O_4 i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ uz inicijalne množinske omjere 2:3 i 3:2. Uvjeti pri kojima je u bilo kojem trenu došlo do nastajanja kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prikazani su tablicom 1.

Tablica 1. Eksperimenti kod kojih je moguće prirediti kompleksnu sol $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Šifra sinteze*	Polazni spojevi / (množina)		Množinski omjer / n(A) : n(B)	Uvjeti sinteze
	A	B		
3.3.1.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol)	1:3	- sobna temperatura - 17 mL H_2O
3.3.2.				- sobna temperatura - 11 mL H_2O
3.3.3.				- refluks - 16 mL H_2O
3.3.4.				- autoklav, 110 °C - 10 mL H_2O
3.3.5.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,08 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,25 mmol)		- sobna temperatura - starenje smjese u čvrstom stanju
3.4.1.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol)	1:1	- sobna temperatura - 15 mL H_2O
3.4.2.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,50 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,50 mmol)		- refluks - 25 mL H_2O
3.5.1.	FeC_2O_4 (0,14 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,21 mmol)	2:3	- refluks - 25 mL H_2O
3.5.2.				- sobna temperatura - starenje smjese u čvrstom stanju
3.6.2.	FeC_2O_4 (0,62 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,42 mmol)	3:2	- sobna temperatura - starenje smjese u čvrstom stanju

*šifre sinteza odnose se na potpoglavlja eksperimentalnog dijela u kojima su opisane

Kako je zaključeno u potpoglavlju 4.2. monohidrat spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ kristalizira iz reakcijske smjese kao prvi produkt jedino pri povišenoj temperaturi (refluks, hidrotermalna sinteza) dok dihidrat istog spoja u pravilu sljedeći kristalizira iz iste reakcijske smjese, koja je puštena da stoji pri sobnoj temperaturi nekoliko dana (sinteze 3.3.3., 3.3.4., 3.4.2. i 3.5.1., prikazane u tablici 1). Utvrđeno je da dihidrat kao jedini produkt nastaje kod triju sinteza – 1. metodom starenja smjese čvrstih ishodnih spojeva pri sobnoj temperaturi, u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti (sinteze 3.3.5., 3.5.2., 3.6.2., tablica 1); 2. otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi, uz veći volumen otapala (sinteze 3.3.1., 3.4.1., tablica 1); 3. sinteza uz refluks (sinteza 3.4.2., tablica 1). Kod otopinske sinteze pri sobnoj temperaturi uz manji volumen otapala (sinteza 3.3.2., tablica 1) prvo kristalizira $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ čijim raspadom nastaje $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kao što je navedeno u potpoglavlju 4.3. Iznimno, u slučaju sinteze uz refluks (3.5.1.) nastaje smjesa obaju hidrata navedenog spoja, koju mehanički nije bilo moguće razdvojiti, stoga se na difraktogramu praha za datu smjesu daju uočiti refleksi za oba spoja (Prilog, slika XVIII). Može se zapaziti da u smjesi dominira monohidrat. Navedeni je spoj kod svih sinteza izoliran kao kristal poliedarske morfologije, narančastosmeđ na reflektirano i ružičast na transmitirano svjetlo (slika 19).

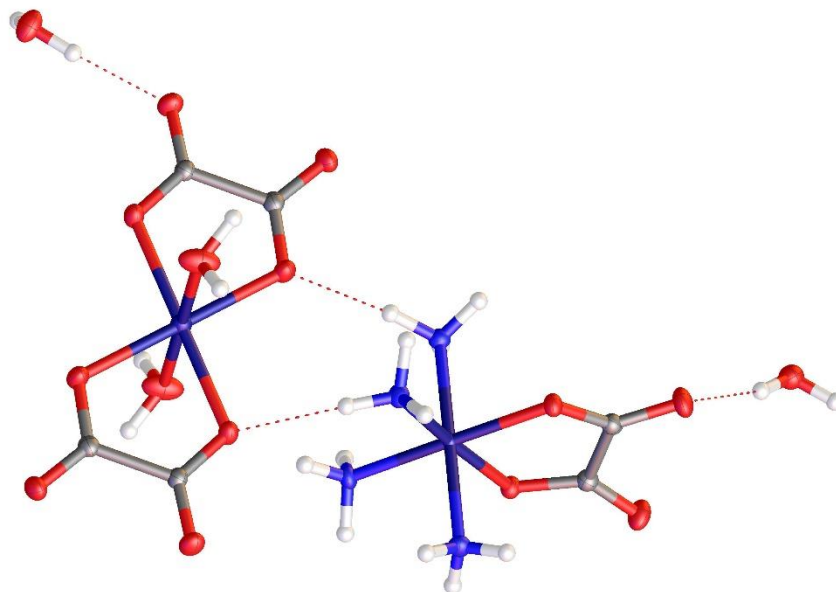


Slika 19. Mikrofotografija jediničnih kristala spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, poliedarske morfologije (10x uvećanje).

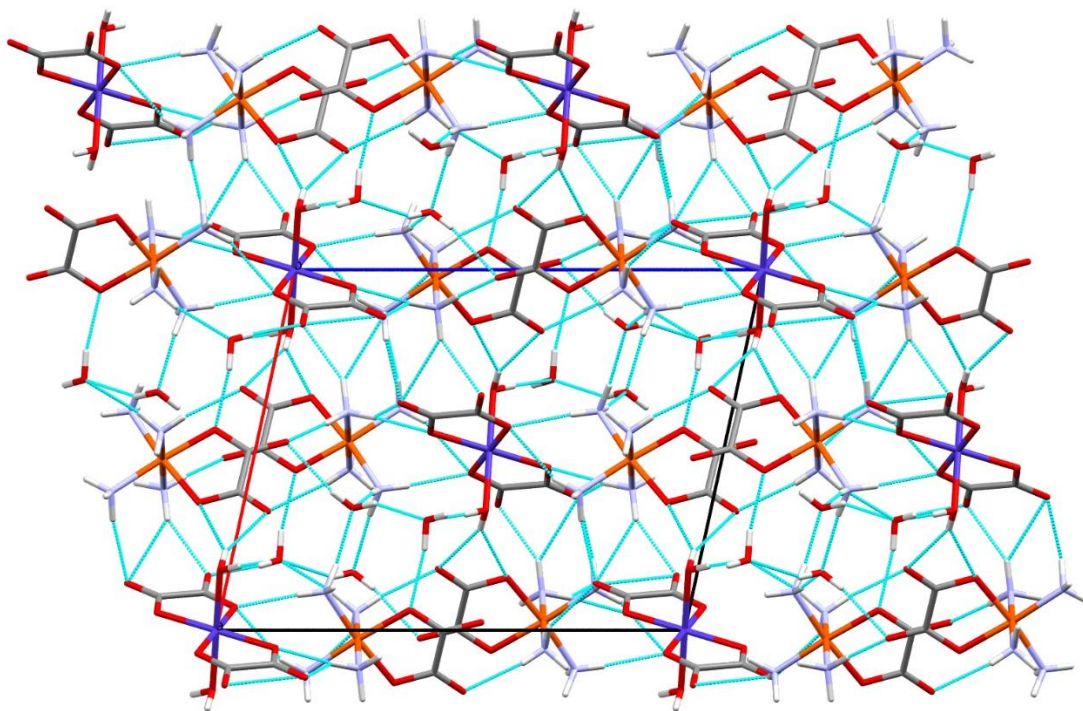
4.1.2. Karakterizacija produkta

4.1.2.1. Difrakcijske metode

Molekulska i kristalna struktura spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utvrđena je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (slike 20 i 21, u okviru suradnje na Zavodu za opću i anorgansku kemiju). Uzorak jediničnog kristala poliedarske morfologije i odgovarajuće veličine izoliran je iz trećeg filtrata reakcijske smjese u kojoj su uz refluks reagirali $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u množinskom omjeru 1:3. Da se radi o istom produktu kod svih reakcija navedenih u tablici 1, utvrđeno je usporedbom difraktograma dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku s difraktogramom simuliranim iz difrakcijskih podataka navedenog jediničnog kristala (slike VII – XII). Za produkte sinteze uz refluks (3.4.2.) nema raspoloživih difraktograma, stoga je karakterizacija provedena na temelju IR spektra (Prilog, slika IV) i informacije o morfologiji kristala. $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizira u monoklinskom sustavu i prostornoj grupi $P 2_1/n$. Detaljni podatci dobiveni difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu predloženi su u tablici 10 (Prilog).



Slika 20. Molekulska i kristalna struktura spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; crvenim isprekidanim linijama prikazane su vodikove veze.



Slika 21. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž osi c ; tirkiznoplave isprekidane linije predstavljaju vodikove veze. Beskonačna supramolekulska mreža nastaje udruživanjem molekula putem $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ te $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ vodikovih veza.

4.1.2.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Potpunoj karakterizaciji produkata doprinijeli su i podatci dobiveni infracrvenom spektroskopijom. Spektralna analiza odnosi se na spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobiven u sintezi 3.3.1., međutim assignirane karakteristične vrpce istog spoja dobivenog drugim metodama neznatno se razlikuju (Prilog, slike I – VI, tablice 4 – 9). Vrpce s maksimumima pri 3534, 3429 i 3268 cm^{-1} odgovaraju istezanju O–H veze u molekuli kristalne vode. Vrpca uočena pri 3180 cm^{-1} odnosi se na simetrično istezanje N–H veze u koordiniranoj molekuli amonijaka dok se vrpce pri 1304 i 1278 cm^{-1} odnose na simetrične deformacije N–H veza. Treba naglasiti da je zbog sličnih spektralnih svojstava N–H i O–H veza ponekad teško razlučiti pojedine pripadne vrpce pri assignaciji. Također, apsorpcijski interval od 3500 do 3000 cm^{-1} je često širok i slabo razlučen zbog jake apsorpcije molekula vode. Intenzivna vrpca pri 1632 cm^{-1} pripisuje se C=O istezanju kod oksalatnog iona. Intenzivni apsorpcijski maksimumi

uočeni pri 1417 i 1364 cm^{-1} mogu se pripisati istezanjima CO i C–C vezâ oksalatnog iona. Pri 868 cm^{-1} pojavljuje se vrpca uslijed izvijanja O–H veze koordinirane vode. Izvijanju N–H veze koordinirane molekule amonijaka pripisuje se vrpca pri 794 cm^{-1} . Vrpce pri 487 i 466 cm^{-1} se odnose na istezanje Co–N veze, dok se deformacija kelatnog prstena željezovog iona s oksalatnim ligandom, zajedno s istezanjem Fe–O veze može povezati s vrpcom pri 554 cm^{-1} .^{25, 26, 27}

4.1.2.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Uzorak spoja je podvrgnut termogravimetrijskoj analizi (Prilog, termogram na slici XIII) u struji kisika, u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C pri čemu su utvrđena dva osnovna termička događaja. Prvi pad mase, u intervalu od 55 do 172 °C, pripisuje se gubitku molekula kristalne vode. Eksperimentom je utvrđen gubitak mase od 7,161 %, dok izračunata vrijednost gubitka molekula vode iznosi 6,942 %. Drugi se termički događaj odnosi na simultani raspad liganada i cijelog kompleksnog spoja, što se u datim eksperimentnim uvjetima ne može razlučiti na zasebne korake. Prema tome, termički događaj gubitka koordinirane vode u termogramu nije razlučen jer se događa u istom temperaturnom intervalu kao i termoliza ostalog dijela koordinacijske sfere kompleksa. Ostatku nakon termolize nije poznat sastav, međutim računom je pretpostavljena njegova formula – $\text{CoFeO}_{2,5}$, budući da se teorijski udio od 29,820 %, obzirom na takvu formulu, najbolje slaže s eksperimentalnim, koji iznosi 30,515 %. Uvidom u literaturu se može zaključiti da je navedena formula nestehiometrijskih omjera indikacija da se navjerojatnije radi o smjesi CoO i CoFe_2O_4 .²⁴

4.2. Sinteza i identifikacija $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

4.2.1. Definiranje sintetskih uvjeta

Kompleksnu sol $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bilo je moguće prirediti reakcijama spojeva $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, uz inicijalne množinske omjere 1:3 i 1:1. Također, isti je produkt priređen reakcijama spojeva FeC_2O_4 i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ uz inicijalne množinske omjere 2:3 i 3:2. Uvjeti pri kojima je došlo do nastajanja kompleksne soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ prikazani su tablicom 2.

Tablica 2. Eksperimenti kod kojih je moguće prirediti kompleksnu sol $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

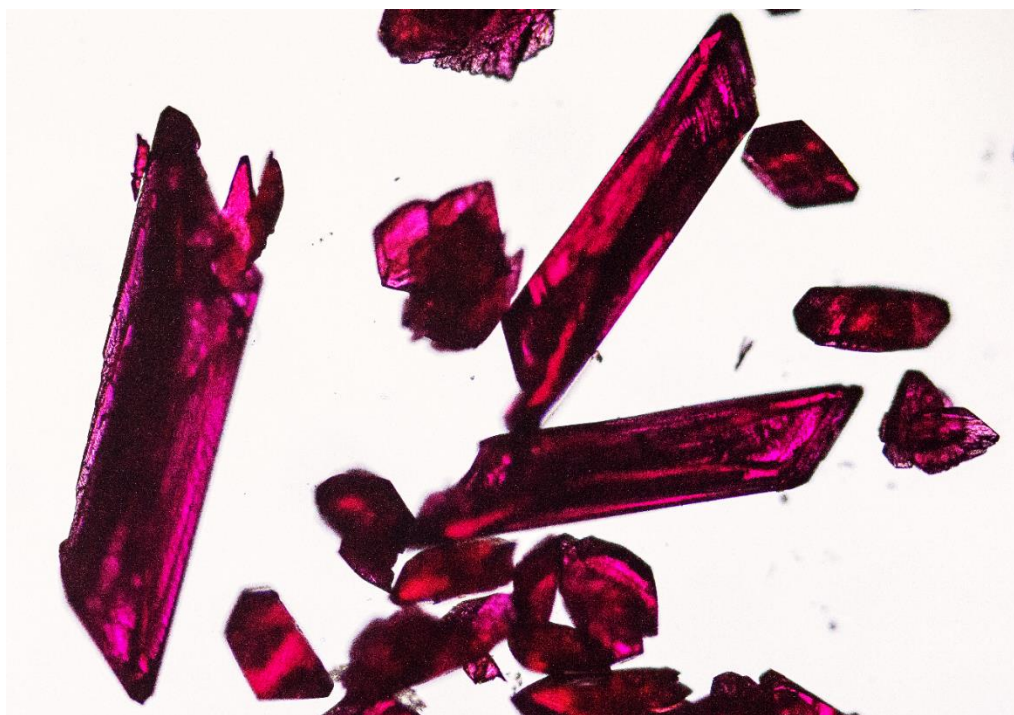
Šifra sinteze*	Polazni spojevi / (množina)		Množinski omjer / $n(\text{A}) : n(\text{B})$	Uvjeti sinteze
	A	B		
3.3.3.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol)	1:3	- refluks - 16 mL H_2O
3.4.3.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,30 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,30 mmol)	1:1	- autoklav, 110 °C - 15 mL H_2O
3.5.1.	FeC_2O_4 (0,14 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,21 mmol)	2:3	- refluks - 25 mL H_2O
3.6.1.	FeC_2O_4 (0,62 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,42 mmol)	3:2	- autoklav, 110 °C - 20 mL H_2O

*šifre sinteza odnose se na potpoglavlja eksperimentalnog dijela u kojima su opisane

Spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizira iz reakcijske smjese kao prvi produkt jedino pri povišenoj temperaturi (refluks, hidrotermalna sinteza) i kod svih je sinteza izoliran kao ružičasti kristal prizmatične morfologije, štapićastog habitusa (slika 22). Kod većine sinteza monohidratne soli, koja prva kristalizira, dihidratna sol sljedeća kristalizira iz iste reakcijske smjese, puštene da stoji pri sobnoj temperaturi nekoliko dana (sinteze 3.3.3., 3.4.3. i 3.5.1., tablica 2). Iznimno, u slučaju hidrotermalne sinteze (sinteza 3.6.1., tablica 2) monohidratna sol kristalizira kao jedini i konačni produkt. Kako je naznačeno u potpoglavlju 4.1.1., u slučaju sinteze uz refluks (3.5.1.) nastaje smjesa obiju hidratnih soli koju mehanički nije bilo moguće razdvojiti,

stoga se na difraktogramu praha za datu smjesu daju uočiti refleksi za oba spoja (slika XVIII). Može se zapaziti da u smjesi dominira monohidrat.

Za zaključiti je da monohidratna sol neće nastati u svim uvjetima povišene temperature. U slučaju sintezâ s množinskim odnosom ishodnih spojeva 1:3 monohidrat je kristalizirao tek pri refluksu (sinteza 3.3.3., tablica 2; $\eta = 29,37\%$). Međutim, kod sintezâ s množinskim odnosom ishodnih spojeva 1:1 monohidrat je nastao isključivo hidrotermalnim putem (sinteza 3.4.3., tablica 2; $\eta = 26,1\%$). Treba dodati da je u okviru hidrotermalne sinteze između $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ u množinskom omjeru 1:3 (sinteza 3.3.4.), u pratnji glavnog produkta (dihidratna sol) zapaženo ipak jako malo kristala prizmatične morfologije i štapićastog habitusa, međutim u nedovoljnoj količini za provođenje karakterizacije. Na temelju morfologije i činjenice da je sinteza provedena pri povišenoj temperaturi pretpostavlja se da su štapićasti kristali monohidrat spoja $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot H_2O$.

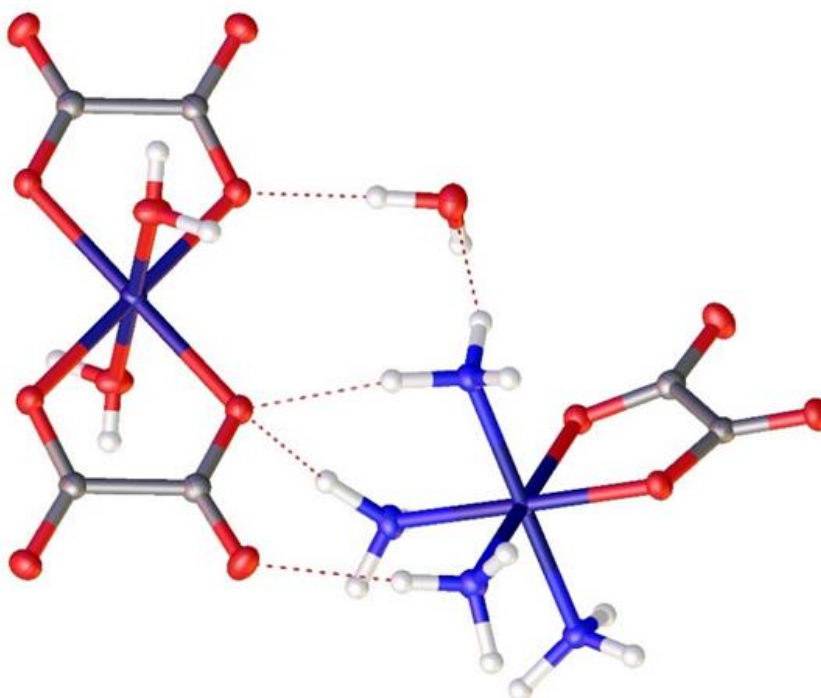


Slika 22. Mikrofotografija jediničnih kristala spoja $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH_2)_2] \cdot H_2O$, prizmatične morfologije i štapićastog habitusa (20x uvećanje).

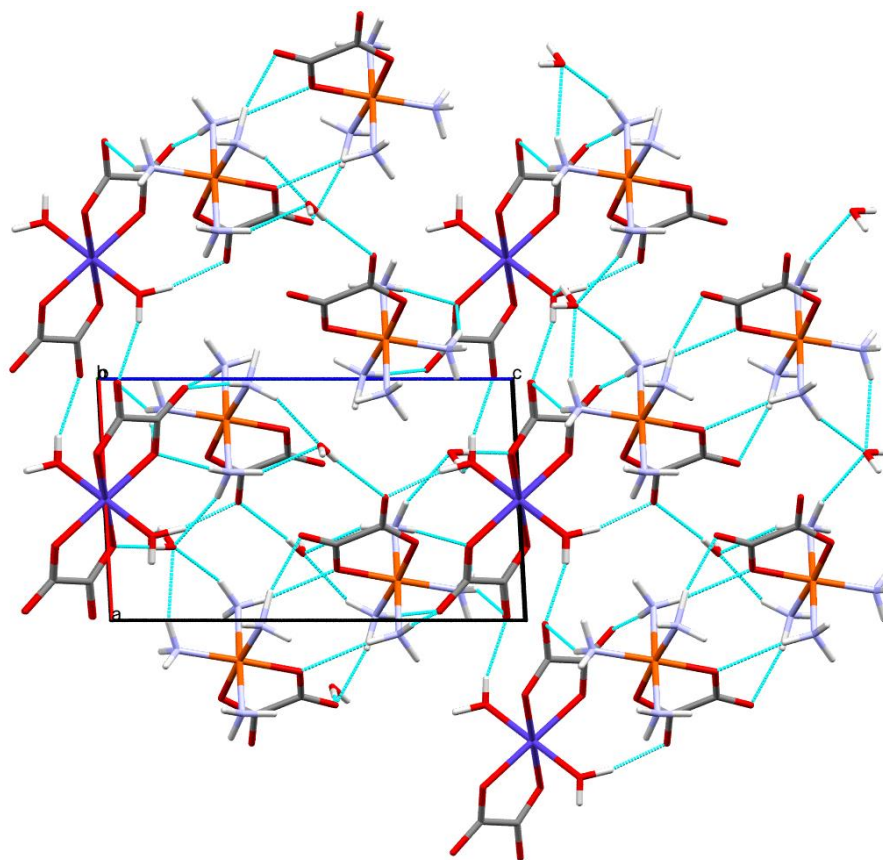
4.2.2. Karakterizacija produkta

4.2.2.1. Difrakcijske metode

Molekulska i kristalna struktura spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ utvrđena je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (slike 23 i 24, u okviru suradnje na Zavodu za opću i anorgansku kemiju). Uzorak jediničnog kristala prizmatične morfologije i odgovarajuće veličine izoliran je iz prvog filtrata reakcijske smjese u kojoj su uz refluks reagirali $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u množinskom omjeru 1:3 (sinteza 3.3.3., tablica 2). Da se radi o istom produktu kod svih reakcija navedenih u tablici 2, utvrđeno je usporedbom difraktograma dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku s difraktogramom simuliranim iz difrakcijskih podataka navedenog jediničnog kristala (Prilog, slike xvii – xx). $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizira u triklinskom sustavu i prostornoj grupi $\bar{P}1$. Detaljni podatci dobiveni difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu predloženi su u tablici 12 (Prilog).



Slika 23. Molekulska i kristalna struktura spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; crvenim isprekidanim linijama prikazane su vodikove veze.



Slika 24. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž osi *b*; tirkiznoplave isprekidane linije predstavljaju vodikove veze.

Beskonačna supramolekulska mreža nastaje udruživanjem molekula putem $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ te $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ vodikovih veza.

4.2.2.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Potpunoj karakterizaciji produkta doprinijeli su i podatci dobiveni infracrvenom spektroskopijom. Spektralna analiza odnosi se na spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobiven u sintezi 3.3.3. Vrpce s maksimumima pri 3537 , 3431 i 3273 cm^{-1} odgovaraju istezanju $\text{O}-\text{H}$ veza u molekuli kristalne vode. Vrpca uočena pri 3177 cm^{-1} odnosi se na simetrično istezanje $\text{N}-\text{H}$ veza u koordiniranoj molekuli amonijaka, dok se vrpce pri 1304 i 1278 cm^{-1} odnose na simetrične deformacije $\text{N}-\text{H}$ veza. Treba naglasiti da je zbog sličnih spektralnih svojstava $\text{N}-\text{H}$ i $\text{O}-\text{H}$ veza ponekad teško razlučiti pojedine pripadne vrpce pri asignaciji. Također, apsorpcijski interval od 3500 do 3000 cm^{-1} je često širok i slabo razlučen zbog jake apsorpcije molekula vode.

Intenzivna vrpca pri 1627 cm^{-1} pripisuje se C=O istezanju kod oksalatnog iona. Intenzivni apsorpcijski maksimumi uočeni pri 1419 i 1364 cm^{-1} mogu se pripisati istezanjima CO i C–C vezâ oksalatnog iona. Pri 866 cm^{-1} pojavljuje se vrpca uslijed izvijanja O–H veza koordinirane vode. Izvijanju N–H veza koordinirane molekule amonijaka pripisuje se vrpca pri 796 cm^{-1} . Vrpce pri 487 i 466 cm^{-1} se odnose na istezanje Co–N veze, dok se deformacija kelatnog prstena željezovog iona s oksalatnim ligandom, zajedno s istezanjem Fe–O veze može povezati s vrpcom pri 557 cm^{-1} (Prilog, slika XIV, tablica 11).^{25, 26, 27}

Usporedbom asigniranih osnovnih apsorpcijskih maksimuma IR spektara za mono– i dihidrat spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ može se zapaziti da među njima nema značajnijih razlika (Prilog, slike I i XIV; tablice 4 i 11). Metalni centri kobalta(III) i željeza(III) kod mono– i dihidratne soli oba imaju isto koordinacijsko okruženje pa je za pretpostaviti da se istezanja i deformacije u IR spektru neće značajno razlikovati. Razlika među spojevima je distinktivna za difrakcijske metode, dok spektralne razlike u IR području nisu primjenjive za jednoznačnu diferencijaciju spojeva, u ovom slučaju. U određenim se spektrima za dihidratnu sol daju uočiti odstupanja koja se mogu pripisati zaostalim nečistoćama amorfno taloga, čiji sastav još nije utvrđen (primjeri na slikama II i III). Preklapljeni IR spektri mono– i dihidrata spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ predloženi su slikama XV i XVI, danima u prilogu.

4.2.2.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Uzorak spoja je podvrgnut termogravimetrijskoj analizi (termogram na slici XXI) u struji kisika, u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C pri čemu su utvrđena dva osnovna termička događaja. Prvi pad mase, u intervalu od 126 do 152 °C, pripisuje se gubitku molekula kristalne vode. Eksperimentom je utvrđen gubitak mase od 4,572 %, dok izračunata vrijednost gubitka molekula vode iznosi 3,596 %. Odstupanje od 1 % se može pripisati eventualnoj vlažnosti uzorka. Drugi se termički događaj odnosi na simultani raspad liganada i cijelog kompleksnog spoja, što se u datim eksperimentnim uvjetima ne može razlučiti na zasebne korake. Prema tome, termički događaj gubitka koordinirane vode u termogramu nije razlučen jer se događa u istom temperaturnom intervalu kao i termoliza ostalog dijela koordinacijske sfere kompleksa. Ostatku nakon termolize nije poznat sastav, međutim računom je pretpostavljena njegova formula – $\text{CoFeO}_{2,5}$, budući da se teorijski udio od 30,89 %, obzirom na takvu formulu, najbolje slaže s eksperimentalnim, koji iznosi 31,35 %. Uvidom u literaturu se može zaključiti da je navedena formula nestehiometrijskih omjera indicacija da se najvjerojatnije radi o smjesi CoO i CoFe_2O_4 .²⁴

4.3. Sinteza i identifikacija $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

4.3.1. Definiranje sintetskih uvjeta

Kompleksnu sol $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ bilo je moguće prirediti reakcijama spojeva $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, uz inicijalne množinske omjere 1:3 i 1:1. Uvjeti pri kojima je došlo do nastajanja navedene kompleksne soli prikazani su tablicom 3.

Tablica 3. Eksperimenti kod kojih je moguće prirediti kompleksnu sol $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Šifra sinteze*	Polazni spojevi / (množina)		Množinski omjer / $n(\text{A}) : n(\text{B})$	Uvjeti sinteze
	A	B		
3.3.2.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol)	1:3	- sobna temperatura - 11 mL H_2O
3.4.1.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol)	$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,225 mmol)	1:1	- sobna temperatura - 15 mL H_2O

*šifre sinteza odnose se na potpoglavlja eksperimentalnog dijela u kojima su opisane

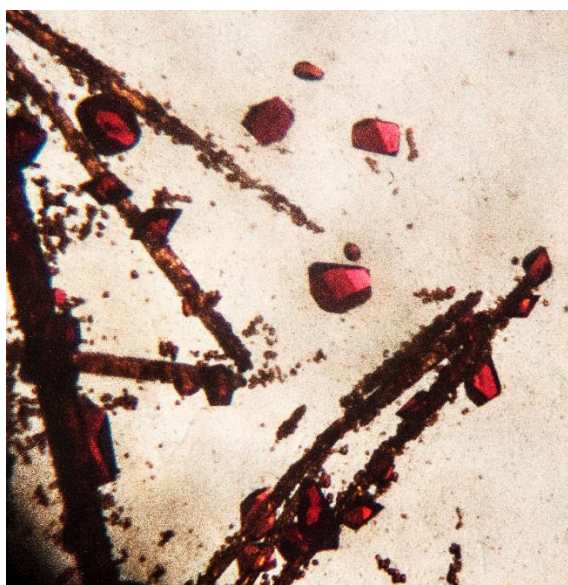
Spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ kristalizira iz reakcijske smjese jedino pri sobnoj temperaturi, u slučaju kada su otopine reaktanata zagrijavane na temperaturu od 100 °C. Hlađenjem iz smjese nakon nekoliko sati nastaje zagasito narančasti kristalni produkt prizmatične morfologije, igličastog habitusa (slika 25). Iz iste matičnice kroz nekoliko dana kristaliziraju poliedarski kristali spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dok se u navedenom vremenskom intervalu postojeće iglice spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ u matičnici simultano raspadaju, odnosno transformiraju u iste poliedarske kristale navedenog sastava. Igličasti kristali u početku izgube sjaj (matiraju se), zatim se duž cijele njihove površine, nedugo nakon, odvija rast poliedarskih kristala. Igličasti kristali čuvani na suhome, odnosno u čvrstom stanju, ne pokazuju degradacijske promjene. Postepena transformacija igličastih kristala spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ u poliedarske kristale spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prikazana je na slici 26.



Slika 25. Mikrofotografija jediničnih kristala spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, prizmatske morfologije i igličastog habitusa (stranica kvadratića predstavlja duljinu 1 mm).



a)



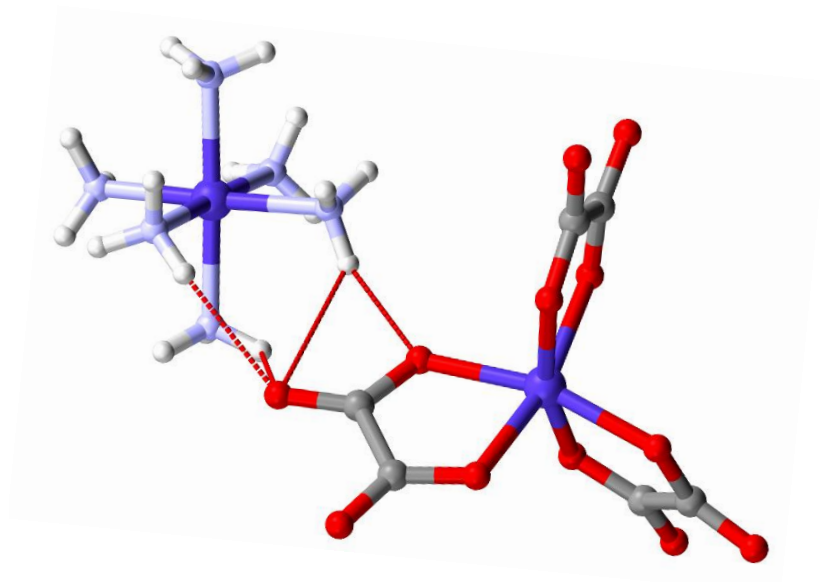
b)

Slika 26. Mikrofotografija transformacije jediničnih kristala spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ u kristale spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) stanje nakon jednog dana starenja u matičnici (stranica kvadratića predstavlja duljinu 1 mm) b) stanje nakon dva dana starenja u matičnici (10x uvećanje).

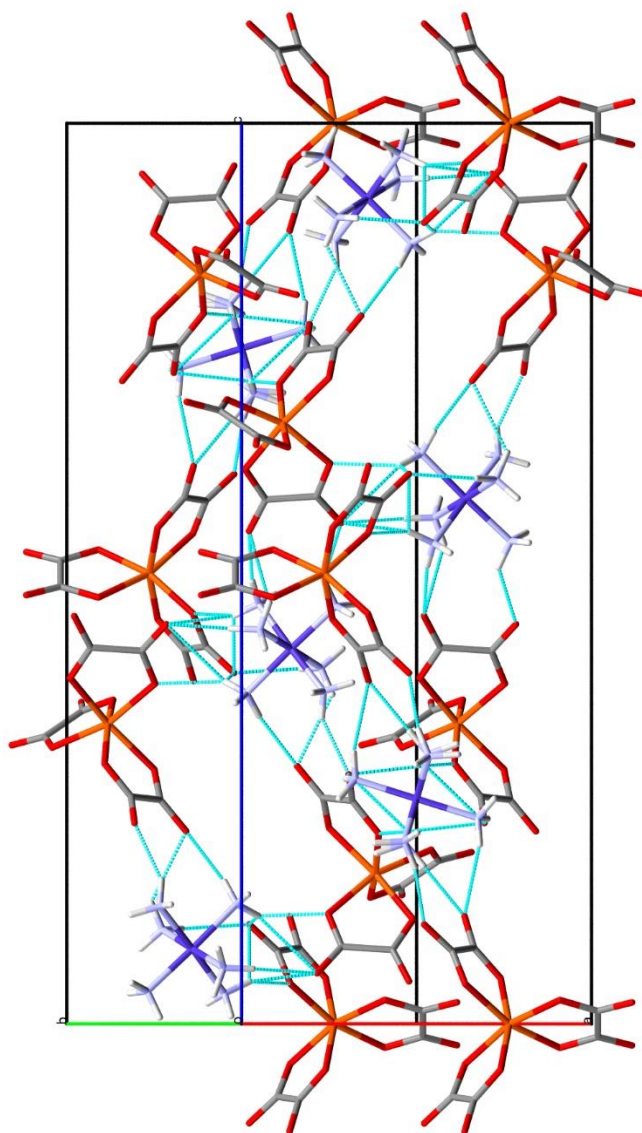
4.3.2. Karakterizacija produkta

4.3.2.1. Difrakcijske metode

Molekulska i kristalna struktura spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ utvrđena je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (slike 27 i 28, u okviru suradnje na Zavodu za opću i anorgansku kemiju). Uzorak jediničnog kristala igličastog habitusa i odgovarajuće veličine izoliran je iz prvog filtrata reakcijske smjese u kojoj su pri sobnoj temperaturi reagirali $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u množinskom omjeru 1:3 (sinteza 3.3.2., tablica 3). Usporedbom difraktograma praha (Prilog, slika XXVI) je ustanovljeno da su poliedarski kristali, koji nastaju transformacijom igličastih kristala, spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Usporedbom difraktograma praha igličastih kristala spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ s generiranim difraktogramom praha za isti spoj (Prilog, slika XXVIII) može se uočiti da se refleksi međusobno ne podudaraju najbolje. Tomu možemo pripisati nestabilnost igličastih kristala kojima se moguće dijelom narušava kristalna struktura utjecajem rentgenskog zračenja. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ kristalizira u heksagonskom sustavu i prostornoj grupi $P6_122$. Detaljni podatci dobiveni difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu predloženi su u tablici 15 (Prilog).



Slika 27. Molekulska i kristalna struktura spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; crvenim isprekidanim linijama prikazane su vodikove veze.



Slika 28. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ u kristalnoj strukturi duž osi b ; tirkiznoplave isprekidane linije predstavljaju vodikove veze. Beskonačna supramolekulska mreža nastaje udruživanjem molekula putem $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ vodikovih veza.

4.3.2.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Potpunoj karakterizaciji produkta doprinijeli su i podatci dobiveni infracrvenom spektroskopijom. Spektralna analiza odnosi se na spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ dobiven u sintezi 3.3.2. Za razliku od IR spektara prethodno analiziranih spojeva, odmah treba naglasiti da se u spektrima spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ može uočiti izostanak maksimumâ za istezanje O–H veza. Vrpce s maksimumima pri 3279 i 3185 cm^{-1} odgovaraju simetričnom istezanju N–H veze u koordiniranoj molekuli amonijaka. Apsorpcijski maksimumi pri 1295 i 1265 cm^{-1} odnose se na antisimetrične deformacije N–H veze, također kod koordinirane molekule amonijaka. Intenzivna vrpca pri 1634 cm^{-1} pripisuje se C=O istezanju kod oksalatnog iona. Intenzivni maksimum uočen pri 1394 cm^{-1} pripisuje se kombinaciji istezanja CO i C–C vezâ oksalatnog iona. Vrpce pri 889 i 852 cm^{-1} mogu se pripisati kombinaciji istezanja CO veze i deformacije O–C=O dijela oksalatnog iona. Izvijanju N–H veze koordinirane molekule amonijaka pripisuje se vrpca pri 793 cm^{-1} . Vrpca pri 481 cm^{-1} se odnosi na istezanje Co–N veze, dok se deformacija kelatnog prstena željezovog iona s oksalatnim ligandom, zajedno s istezanjem Fe–O veze može povezati s vrpcom pri 533 cm^{-1} (Prilog, slika XXII, tablica 13).^{25, 26, 27}

Da se radi o istom produktu kod obje sinteze navedene u tablici 3, utvrđeno je usporedbom IR spektara. Vrijednosti karakterističnih apsorpcijskih maksimuma infracrvenog spektra gotovo su identične (Prilog, slike XXII i XXIII; tablice 13 i 14).

4.3.2.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Uzorak spoja je podvrgnut termogravimetrijskoj analizi (termogram na slici XXIX) u struji kisika, u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C, pri čemu se mogu uočiti dva distinktivna nagla pada mase – prvi je u intervalu od 180 do 230 °C, a drugi od 250 do 300 °C. U datim se eksperimentnim uvjetima ne može postići razlučenje pojedinih termičkih događaja, prvenstveno jer se međuspoj, koji vjerojatno nastaje oko 240 °C, nastavi spontano raspadati. O nestabilnosti spoja govori i činjenica da je polagani pad mase započeo već od samog početka analize, pri 46 °C. Pri temperaturi od 319 °C je termoliza gotova, tad zaostaju vjerojatno mješani oksidi željeza(III) i kobalta(III). Ostatku nakon termolize nije poznat sastav, međutim računom je pretpostavljena njegova formula – $\text{CoFeO}_{3,5}$, budući da se teorijski udio od 35,50 %, obzirom na takvu formulu, najbolje slaže s eksperimentalnim, koji iznosi 36,04 %.

§ 5. Zaključak

Reakcijama kompleksnih spojeva $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, odnosno $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i FeC_2O_4 u vodenom mediju, dobivene su pri različitim uvjetima sljedeće kompleksne soli: $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]-[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

- Kompleksni spoj molekulske formule $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ dobiven je u slučaju kada su otopine reaktanata zasebno zagrijavane pri temperaturi od 100 °C. Hlađenjem iz smjese nakon nekoliko sati nastaje crveni igličasti produkt. Stajanjem u otopini pri sobnoj temperaturi tijekom nekoliko dana dolazi do raspadanja kristala na račun transformacije u ružičaste poliedarske kristale spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Kada se reaktanti otope pri sobnoj temperaturi i reakcija provede pri istim uvjetima nastaju stabilni ružičasti poliedarski kristali spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Kada se reaktanti otope pri sobnoj temperaturi, a sinteze provedu pri povišenoj temperaturi, dolazi do nastajanja ružičastih prizmatičnih kristala spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Navedeni produkt nastaje isključivo kod sinteza pri povišenoj temperaturi – uz refluks ili hidrotermalnim postupkom. Iz matičnice pri sobnoj temperaturi nakon nekoliko dana, u svim slučajevima, kristalizira spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Kod svih je produkata koordinacija i željezovog(III) i kobaltovog(III) metalnog centra zadržana.

Iz priloženog se može zaključiti da je ključan faktor za ishod sintezâ bila temperatura. U slučaju kada su otopine reaktanata zasebno zagrijavane do vrelišta došlo je do raspada kompleksne jedinice kobalta(III), uz nastajanje $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksnog kationa, dok je željezovom(III) ionu očuvano koordinacijsko okruženje. S druge strane, koordinacijsko je okruženje kompleksne jedinice kobalta(III) pri sobnoj temperaturi očuvano, dok je kompleksna jedinka željeza(III) pretrpjela supstituciju jednog oksalatnog liganda dvjema molekulama vode.

Budući da je dihidrat spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ preferirani, odnosno konačni ishod kod svih sinteza, treba zaključiti da je najstabilniji spoj.

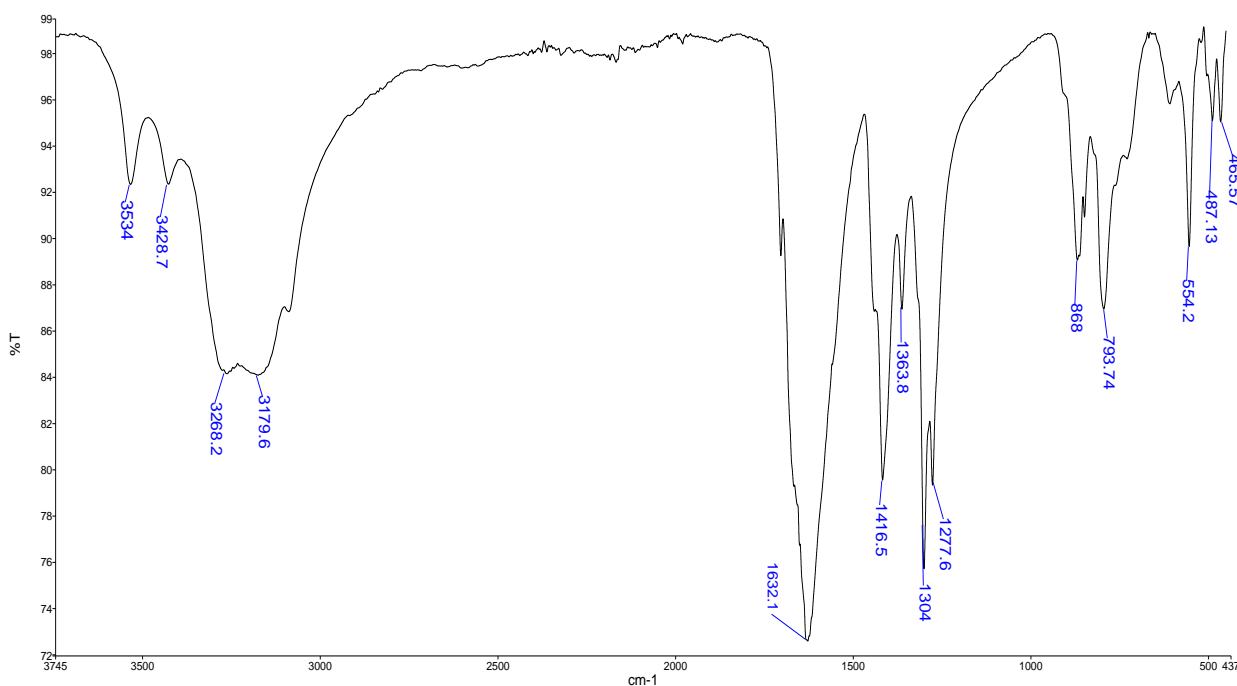
§ 6. Literaturna vrela

- [1] S. Parres-Esclapez, M. J. Illan-Gomez, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Bueno-Lopez, *Appl. Catal. B: Environ.* **96** (2010) 370–378.
- [2] S. V. Komogortsev, R. S. Iskhakov, A. A. Zimin, E. Yu. Filatov, S. V. Korenev, Yu. V. Shubin, N. A. Chizhik, G. Yu. Yurkin, and E. V. Eremin, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 152–404.
- [2b] E. L. Chang, C. Simmers, D. A. Knight, *Pharmaceuticals* **3** (2010) 1711–1728.
- [3] Leksikografski zavod Miroslav Krleža, *Opća enciklopedija*, Zagreb, 3. izdanje, 1977.
- [4] C. Housecroft, G. A. Sharpe, *Inorganic chemistry*, 4th Edition, Pearson Education Limited, 2012.
- [5] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivates of Metals*, Academic Press, 2001.
- [6] G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, 1st Edition, University Science Books Sausalito, California, 2000.
- [7] S. Ašperger, *Kemijska kinetika i anorganski reakcijski mehanizmi*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 1999.
- [8] V. Nemec, *Enaminonski derivat dehidracetne kiseline i njegovo kompleksiranje anorganskih aniona*, Viši praktikum fizikalne kemije 2, PMF, Kemijski odsjek, Zagreb, 2012.
- [9] <http://chemistry.tutorvista.com/inorganic-chemistry/chelating-ligand.html>
- [10] <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/chelate.html>
- [11] A. Saritha, B. Raju, M. Ramachary, P. Raghavaiah, K. A. Hussain, *Physica B* **407** (2012) 4208–4213.
- [12] Shriver&Atkins *et al.*, *Inorganic chemistry*, 5th Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
- [13] K. A. Hislop, J.R. Bolton, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 3119–3126.
- [14] T. Echigo, M. Kimata, *Phys. Chem. Minerals* **35** (2008) 467–475.

- [15] M. Al Amine Benhacine, M. Hamade, S. Bouacidab, H. Merazigb, *Acta Cryst. C* **72** (2016) 243–250.
- [16] http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/_elementi/co/index.html
- [17] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [18] R. Singh, *Inorganic chemistry, transition elements*, 1st Edition, A Mittal Publications, 2002.
- [19] I. Bernal, J. Cetrullo, *Struct. chem.*, **1** (1990) 235–243.
- [20] R. Bala, R. P. Sharma, R. Sharma, B. M. Kariuki, *Inorg. Chem. Comm.* **9** (2006) 852–855.
- [21] W. Clwegg, *Acta Cryst. C* **41** (1985) 1164–1166.
- [22] R. Tian, Y. Yan, C. Zhang, L. Wang, Q. Pana, *Acta Cryst. E* **68** (2012) 914–915.
- [23] R. Bala, R. P. Sharma, P. Venugopalan, W. T.A. Harrison, *J. Mol. Struct.* **830** (2007) 8–13.
- [24] S. I. Pechenyuk, Yu. P. Semushina, L. F. Kuz'mich, Yu. V. Ivanov, *Russian J. Phys. Chem. A* **90** (2016) 31–36.
- [25] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edition, John Wiley & Sons, 1986.
- [26] M. C. D'AntonioI, A. WladimirskyI, D. PalaciosI, L. Coggiolaa, A. C. González-Baró, E. J. Baran, R. C. Mercader, *J. Braz. Chem. Soc.* **20** (2009) 445–450.
- [27] G. Davidson, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, Volume 32, 1st Edition, The Royal Society of Chemistry, 1999.

§ 7. DODATAK

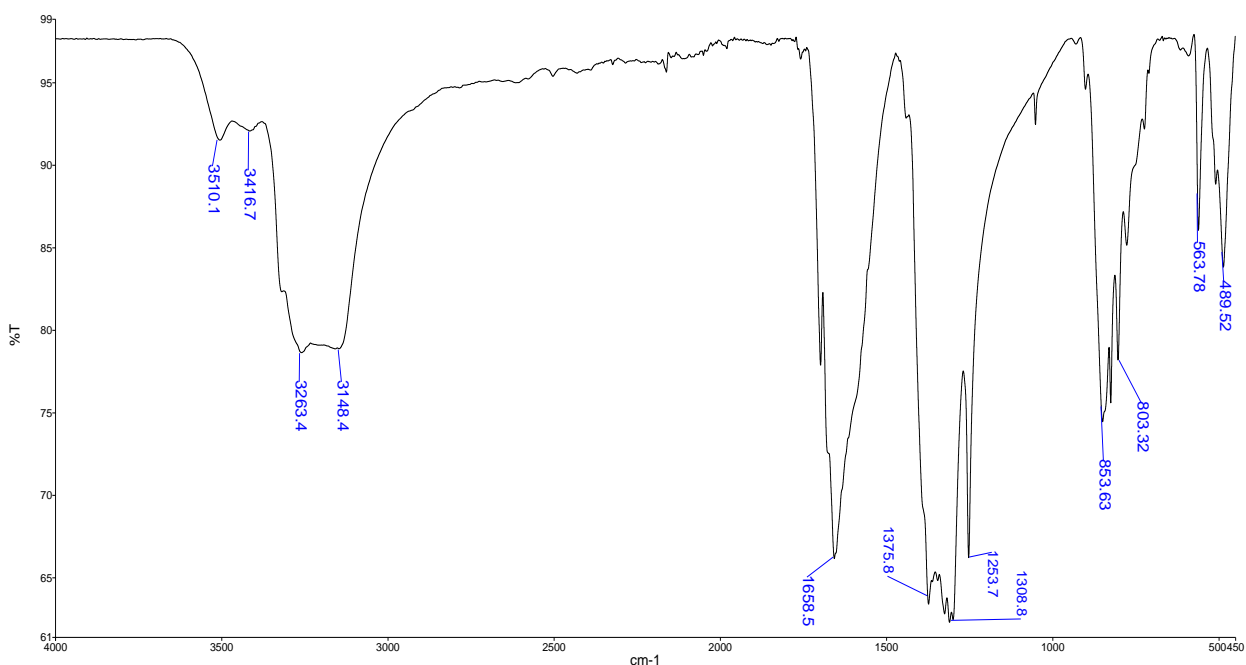
7.1. Analitički podatci za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Slika 1. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobivenog pri sobnoj temperaturi (sinteza 3.3.1.).

Tablica 4. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobiven pri sobnoj temperaturi, uz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kao polazni željezov spoj (sinteza 3.3.1.).

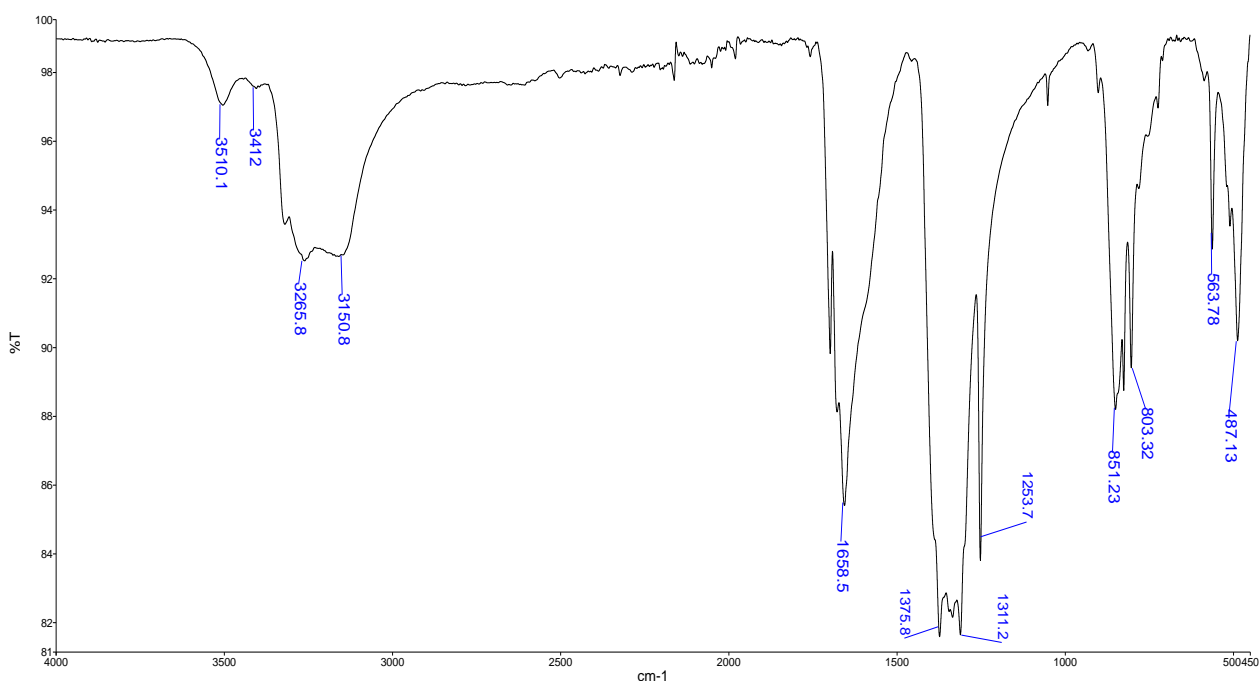
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3534 / 3429	$\nu_s (\text{O-H})$
3268	$\nu_s (\text{O-H})$
3180	$\nu_s (\text{N-H})$
1304 / 1278	$\delta_s (\text{N-H})$
1632	$\nu_s (\text{C=O})$
1417 / 1364	$\nu_s (\text{CO}) + \nu (\text{C-C})$
868	$\delta_{\text{tw}} (\text{O-H})$
794	$\delta_{\text{tw}} (\text{N-H})$
554	$\delta_{\text{kelatnog prstena}} (\text{Fe-ox}) + \nu_s (\text{Fe-O})$
487 / 466	$\nu_s (\text{Co-N})$



Slika II. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobivenog uz refluks (sinteza 3.3.3.).

Tablica 5. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobiven uz refluks i $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kao polazni željezov spoj (sinteza 3.3.3.).

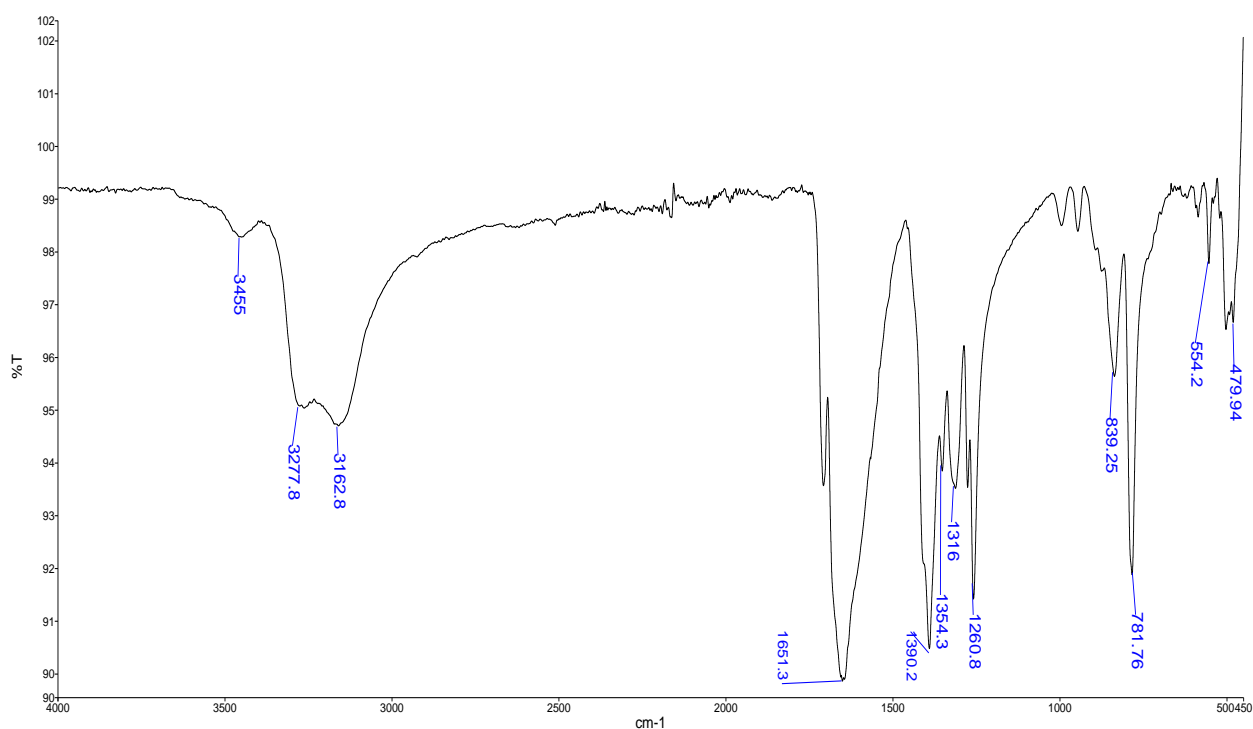
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3510 / 3417	$\nu_s (\text{O-H})$
3263	$\nu_s (\text{O-H})$
3148	$\nu_s (\text{N-H})$
1309 / 1254	$\delta_s (\text{N-H})$
1659	$\nu_s (\text{C=O})$
1376	$\nu_s (\text{CO}) + \nu (\text{C-C})$
854	$\delta_w (\text{O-H})$
803	$\delta_w (\text{N-H})$
564	$\delta_{\text{kelatnog prstena}} (\text{Fe-ox}) + \nu_s (\text{Fe-O})$
490	$\nu_s (\text{Co-N})$



Slika III. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobivenog starenjem smjese čvrstih ishodnih spojeva u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti (sinteza 3.3.5.).

Tablica 6. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobiven starenjem smjese čvrstih ishodnih spojeva u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti i $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kao polazni željezov spoj (sinteza 3.3.5.).

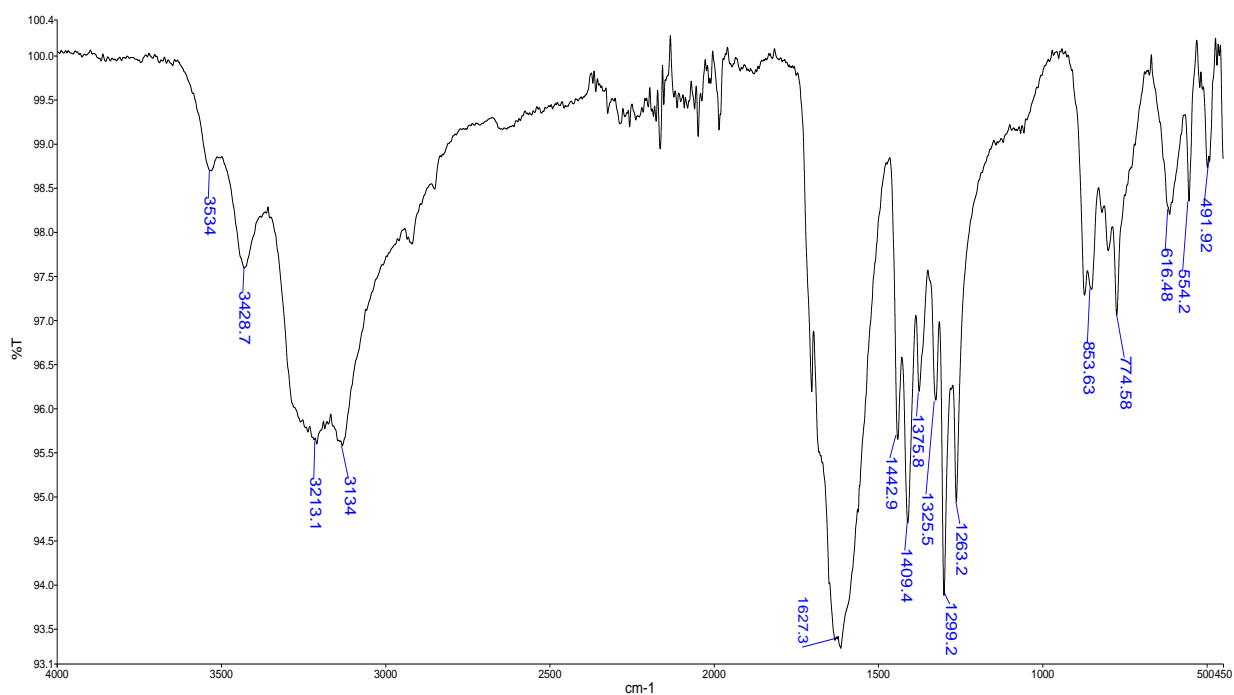
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3510 / 3412	$\nu_s (\text{O-H})$
3266	$\nu_s (\text{O-H})$
3151	$\nu_s (\text{N-H})$
1311 / 1254	$\delta_s (\text{N-H})$
1632	$\nu_s (\text{C=O})$
1376	$\nu_s (\text{CO}) + \nu (\text{C-C})$
851	$\delta_w (\text{O-H})$
803	$\delta_w (\text{N-H})$
564	$\delta_{\text{kelatnog prstena}} (\text{Fe-ox}) + \nu_s (\text{Fe-O})$
487 / 466	$\nu_s (\text{Co-N})$



Slika IV. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobivenog uz refluks (sinteza 3.4.2.).

Tablica 7. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobiven uz refluks i $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kao polazni željezov spoj (sinteza 3.4.2.).

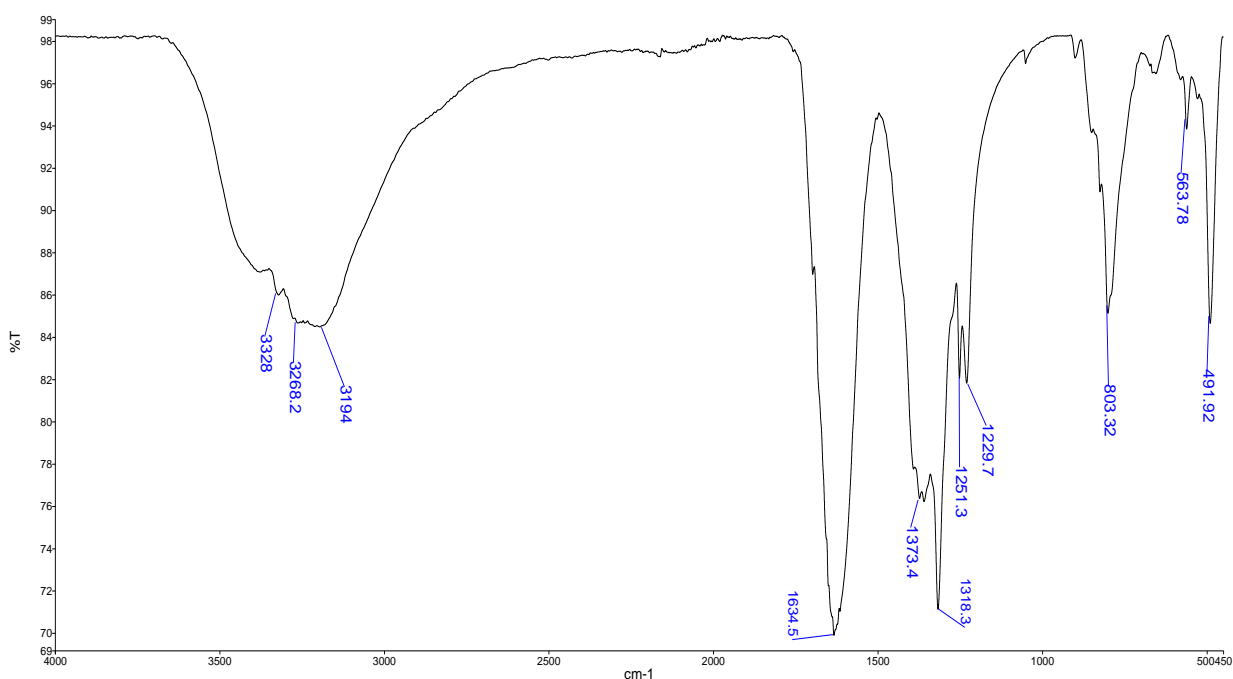
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3455 / 3278	$\nu_s (\text{O-H})$
3163	$\nu_s (\text{N-H})$
1316 / 1261	$\delta_s (\text{N-H})$
1651	$\nu_s (\text{C=O})$
1390 / 1354	$\nu_s (\text{CO}) + \nu (\text{C-C})$
839	$\delta_{\text{tw}} (\text{O-H})$
781	$\delta_{\text{tw}} (\text{N-H})$
554	$\delta_{\text{kelatnog prstena}} (\text{Fe-ox}) + \nu_s (\text{Fe-O})$
480	$\nu_s (\text{Co-N})$



Slika v. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobivenog uz refluks (sinteza 3.5.1.).

Tablica 8. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobiven uz refluks i FeC_2O_4 kao polazni željezov spoj (sinteza 3.5.1.).

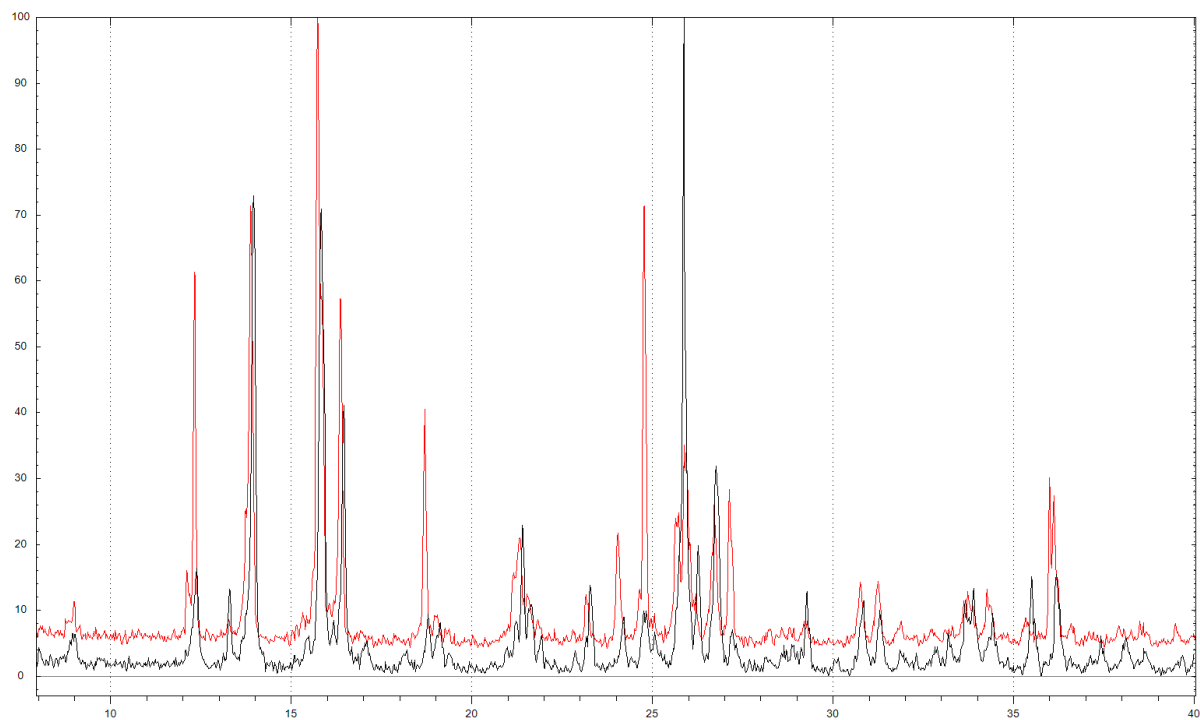
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3534 / 3429	$\nu_s (\text{O-H})$
3213	$\nu_s (\text{O-H})$
3134	$\nu_s (\text{N-H})$
1326 / 1299 / 1263	$\delta_s (\text{N-H})$
1627	$\nu_s (\text{C=O})$
1443 / 1409 / 1376	$\nu_s (\text{CO}) + \nu (\text{C-C})$
854	$\delta_{\text{tw}} (\text{O-H})$
775	$\delta_{\text{tw}} (\text{N-H})$
554	$\delta_{\text{kelatnog prstena}} (\text{Fe-ox}) + \nu_s (\text{Fe-O})$
492	$\nu_s (\text{Co-N})$



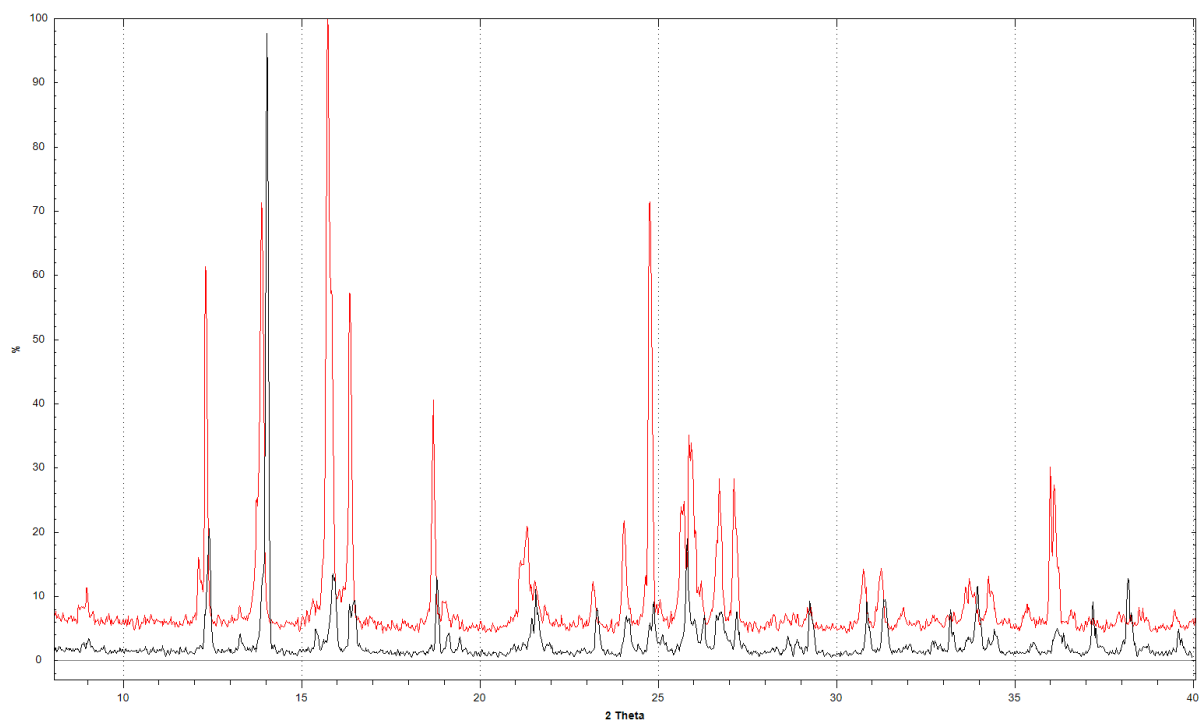
Slika VI. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobivenog starenjem smjese čvrstih ishodnih spojeva u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti (sinteza 3.5.2.).

Tablica 9. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dobiven starenjem smjese čvrstih ishodnih spojeva u atmosferi s visokim udjelom relativne vlažnosti i FeC_2O_4 kao polazni željezov spoj (sinteza 3.5.2.).

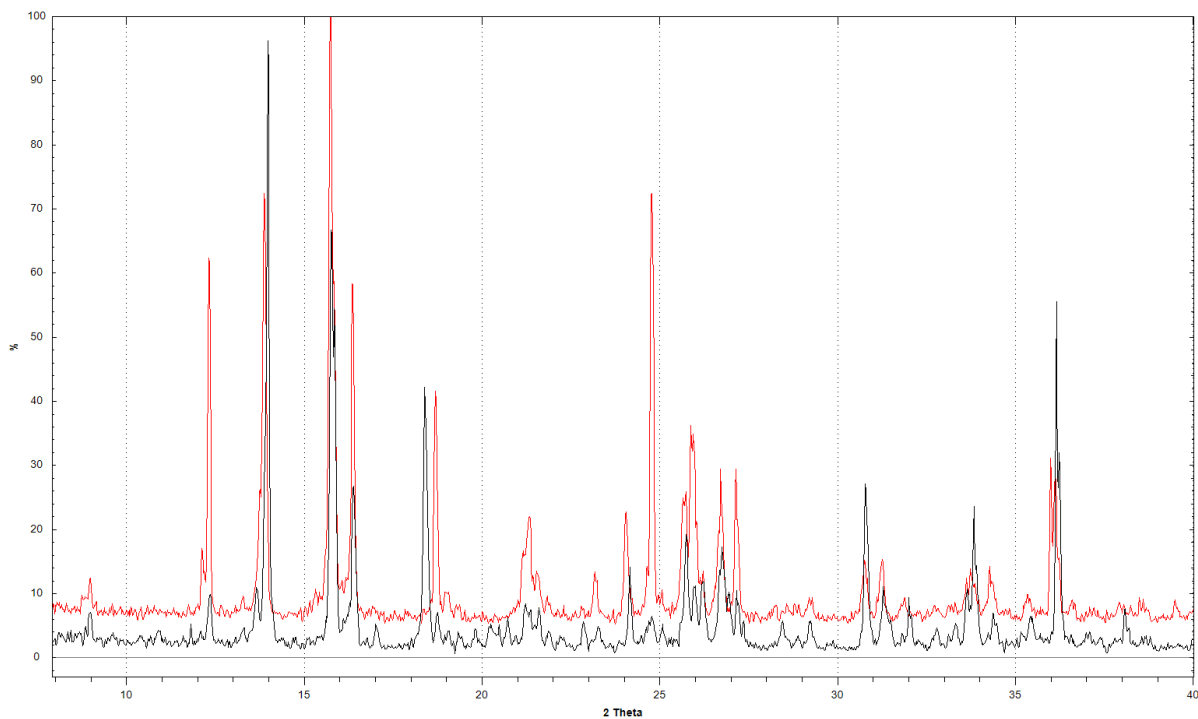
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3328	$\nu_s (\text{O-H})$
3268	$\nu_s (\text{O-H})$
3194	$\nu_s (\text{N-H})$
1251 / 1230	$\delta_s (\text{N-H})$
1635	$\nu_s (\text{C=O})$
1373 / 1318	$\nu_s (\text{CO}) + \nu (\text{C-C})$
803	$\delta_{\text{w}} (\text{O-H})$
564	$\delta_{\text{kelatnog prstena}} (\text{Fe-ox}) + \nu_s (\text{Fe-O})$
492	$\nu_s (\text{Co-N})$



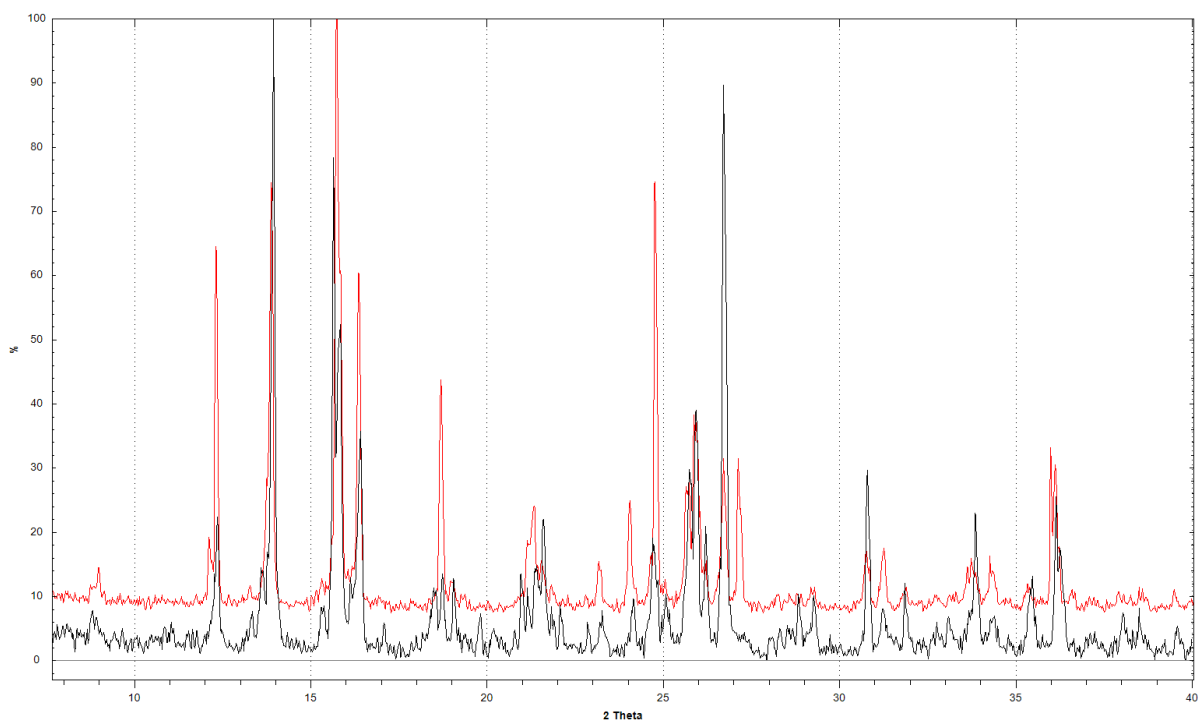
Slika VII. Difraktogram praha spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobivenog pri sobnoj temperaturi, u sintezi 3.3.1. (crno) i generirani difraktogram praha za isti spoj (crveno).



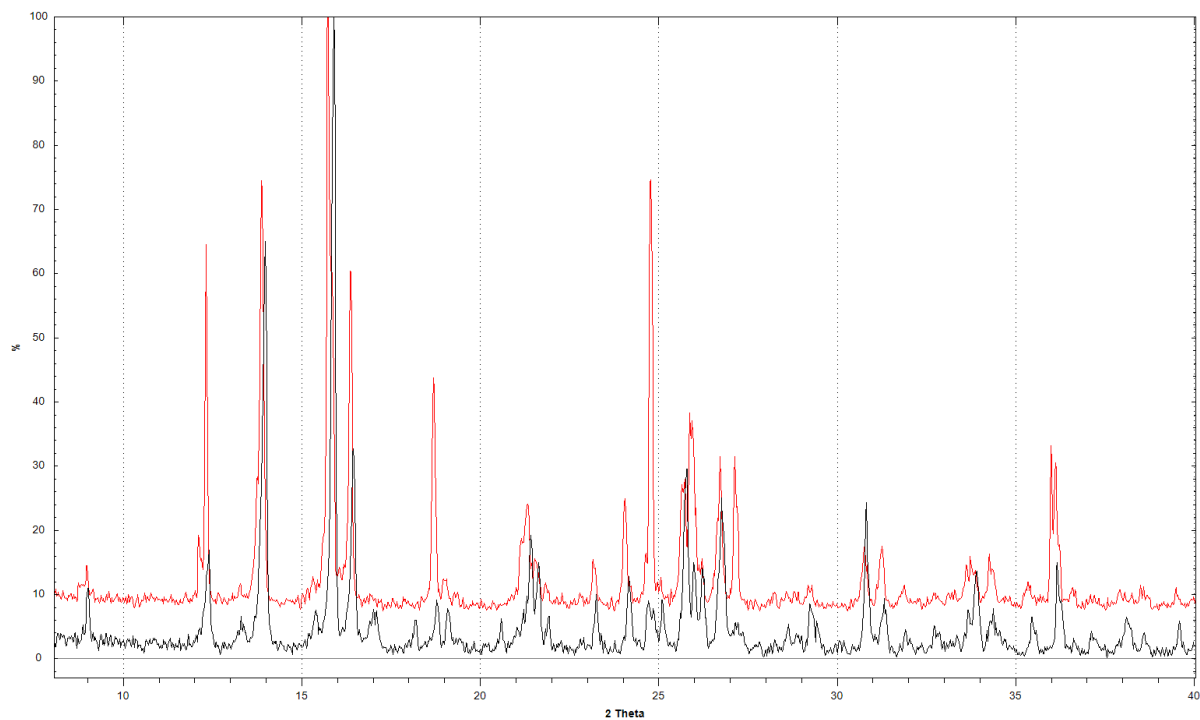
Slika VIII. Difraktogram praha spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobivenog pri sobnoj temperaturi, u sintezi 3.3.2. (crno) i generirani difraktogram praha za isti spoj (crveno).



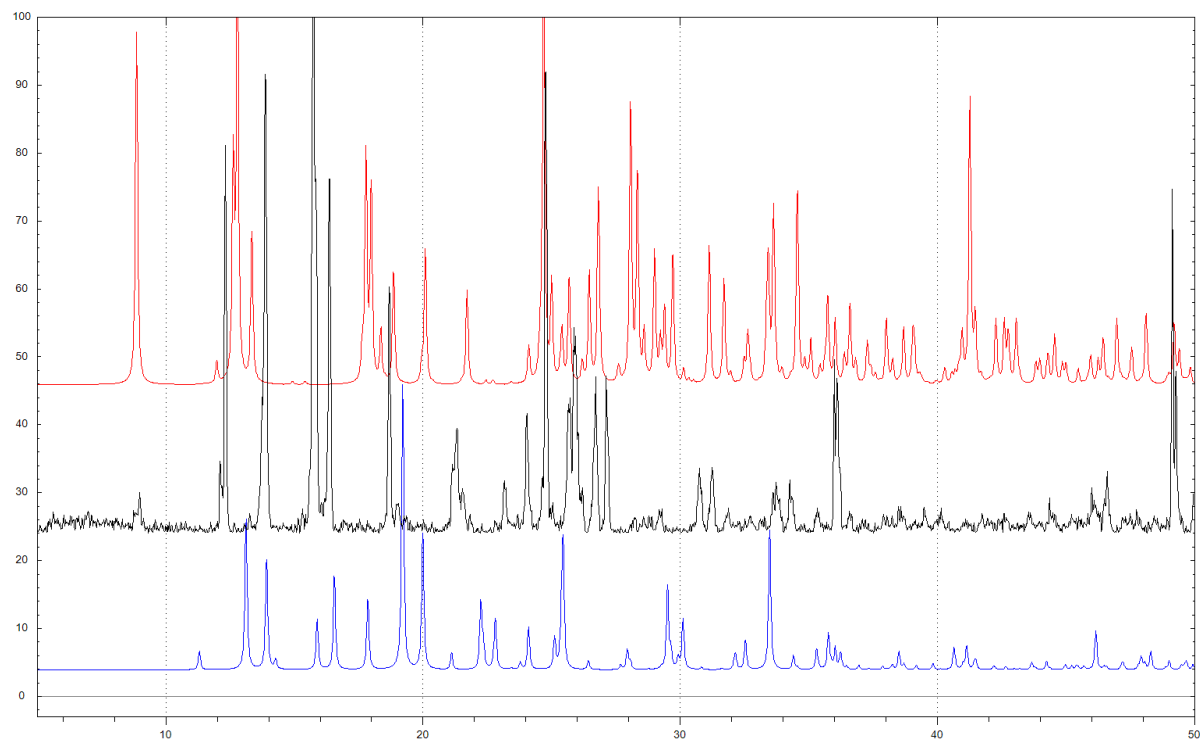
Slika IX. Difraktogram praha spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobivenog uz refluks, u sintezi 3.3.3. (crno) i generirani difraktogram praha za isti spoj (crveno).



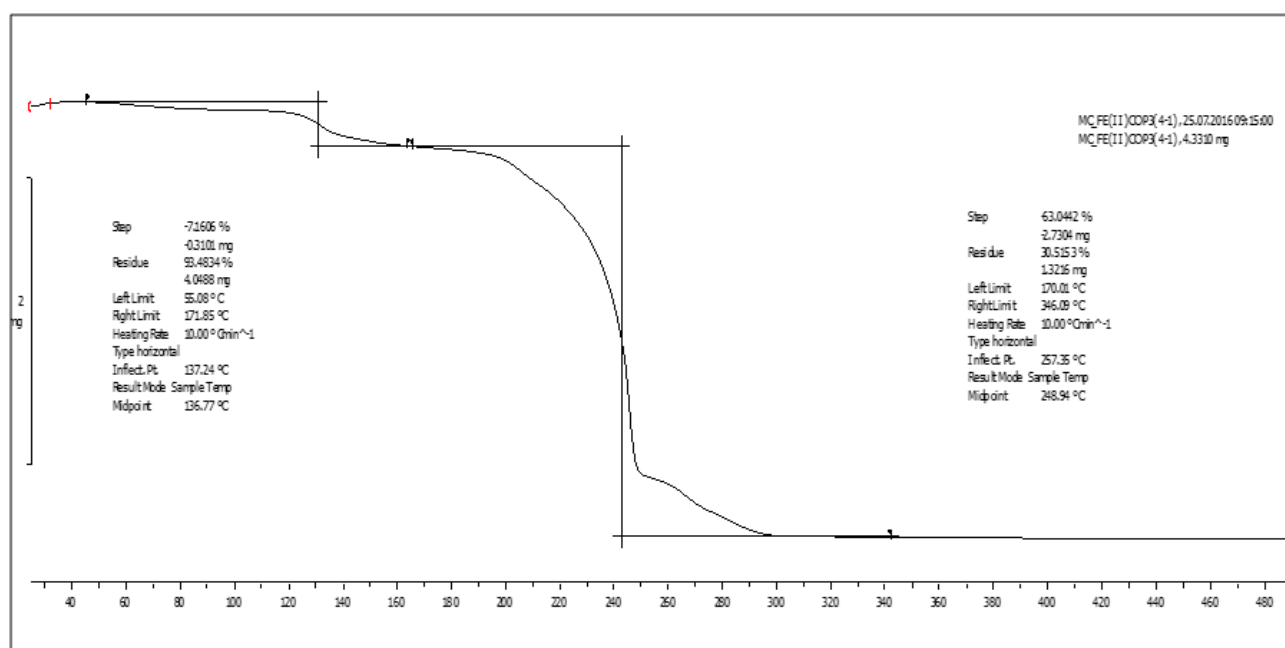
Slika X. Difraktogram praha spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobivenog hidrotermalnim putem, u sintezi 3.3.4. (crno) i generirani difraktogram praha za isti spoj (crveno).



Slika XI. Difraktogram praha spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobivenog pri sobnoj temperaturi, u sintezi 3.4.1. (crno) i generirani difraktogram praha za isti spoj (crveno).



Slika XII. Generirani difraktogrami praha spojeva $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (crno), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (crveno) i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (plavo).

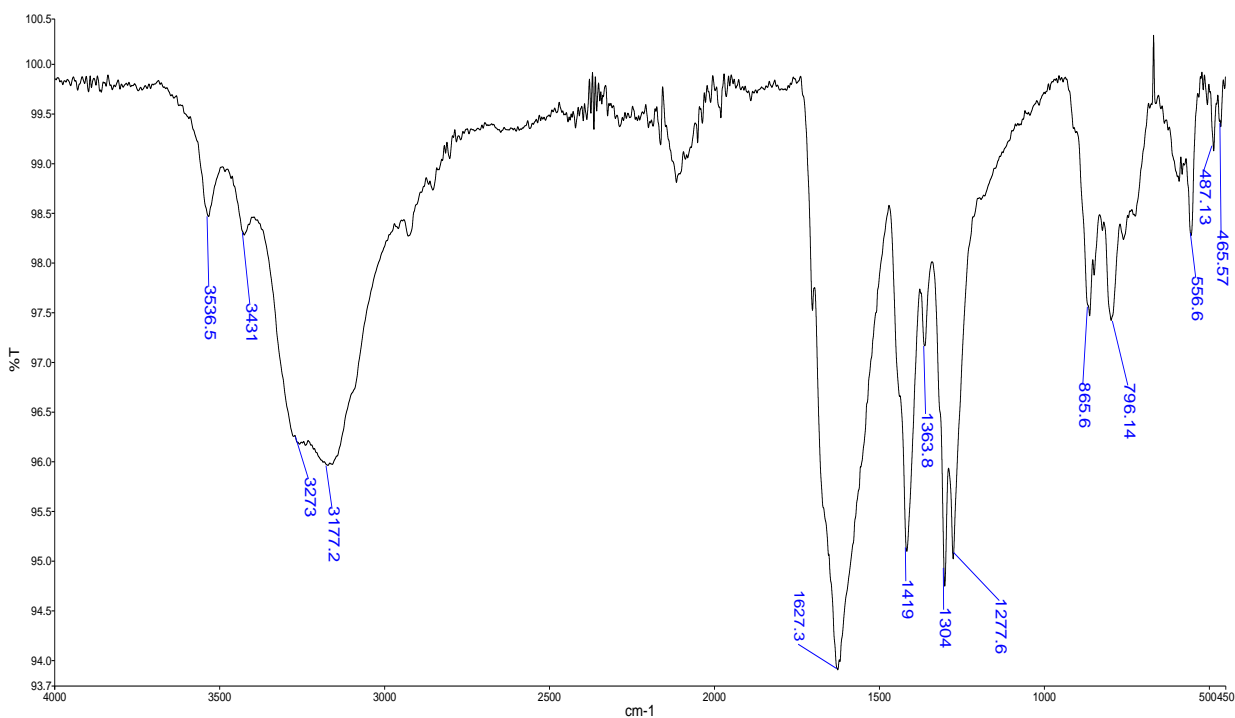


Slika XIII. TGA termogram za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tablica 10. Kristalografski podatci za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

morfologija	poliedarska
prostorna grupa	P 2 ₁ /n
kristalni sustav	monoklinski
volumen jedinične ćelije / Å ³	1345,39
stranica <i>a</i> / Å	11,3806(3)
stranica <i>b</i> / Å	8,2965(2)
stranica <i>c</i> / Å	14,5037(5)
α / °	90
β / °	102,203(3)
γ / °	90
<i>Z</i>	4
R – faktor / %	3,3

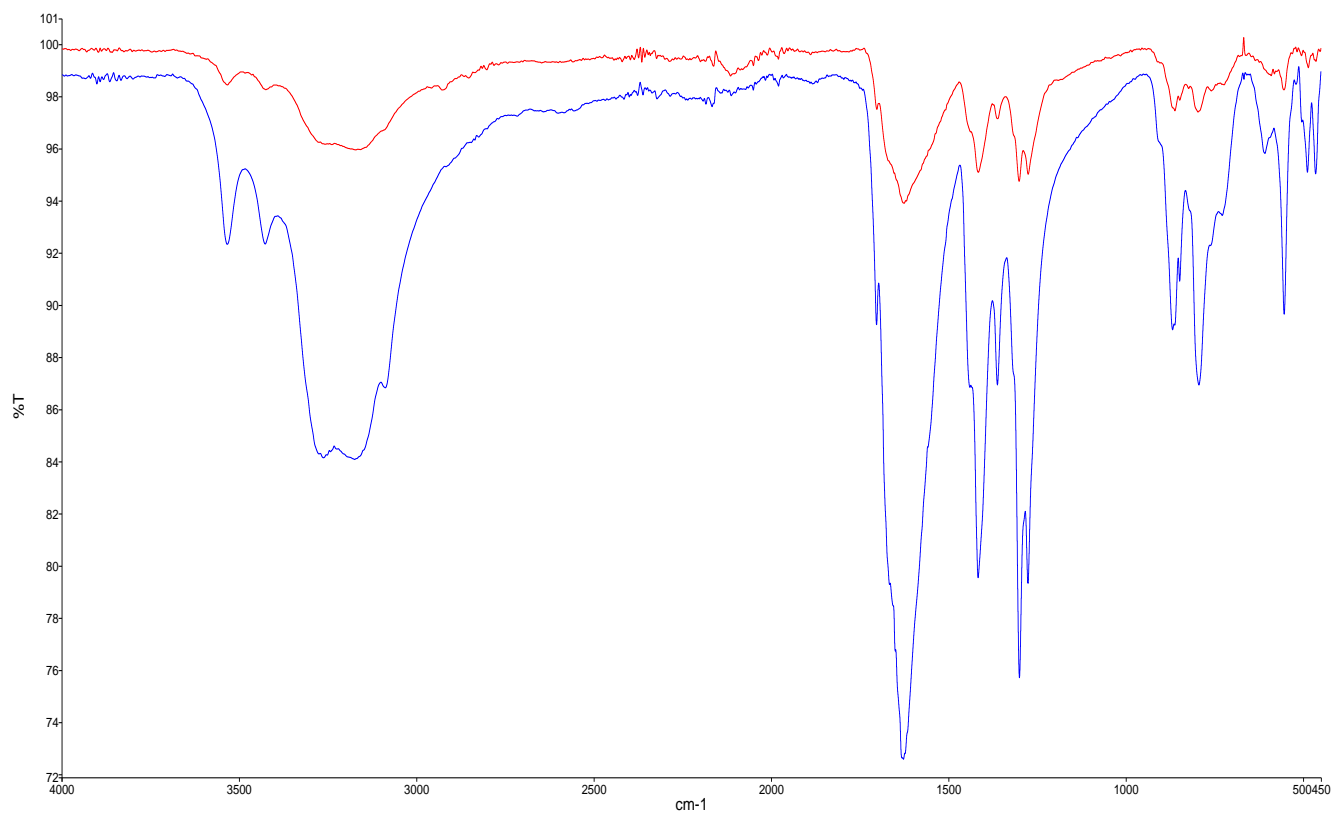
7.2. Analitički podatci za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$



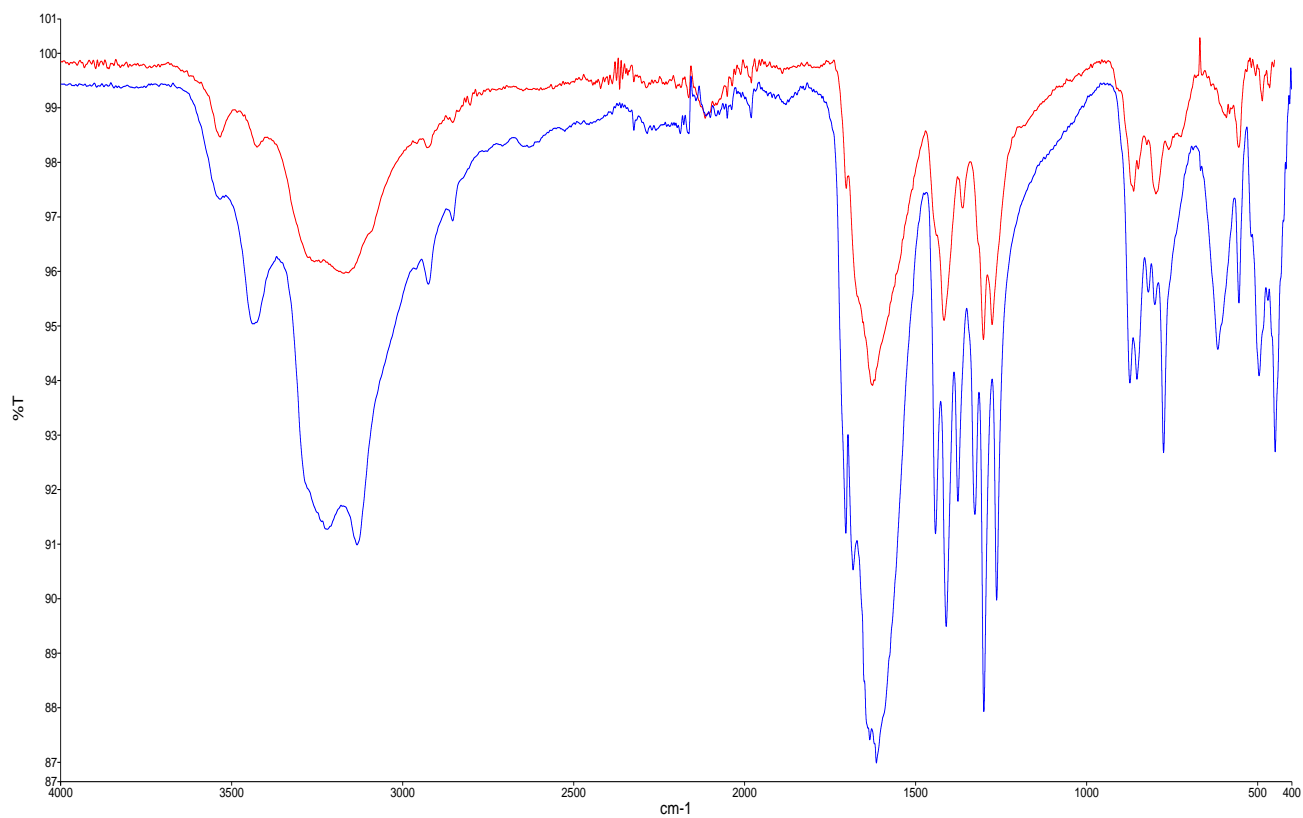
Slika XIV. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, dobivenog uz refluks (sinteza 3.3.3.).

Tablica 11. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, dobiven uz refluks, uz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kao polazni željezov spoj (sinteza 3.3.3.).

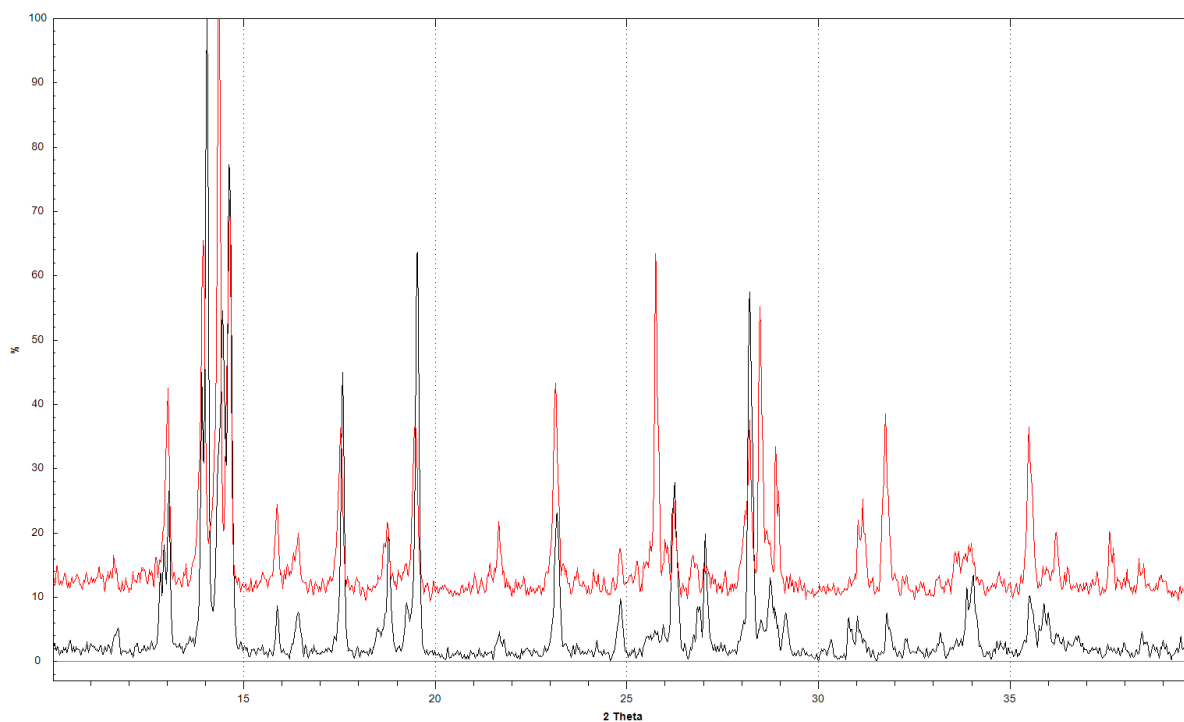
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3537 / 3431	$\nu_s (\text{O-H})$
3273	$\nu_s (\text{O-H})$
3177	$\nu_s (\text{N-H})$
1304 / 1278	$\delta_s (\text{N-H})$
1627	$\nu_s (\text{C=O})$
1419 / 1364	$\nu_s (\text{CO}) + \nu (\text{C-C})$
866	$\delta_{\text{tw}} (\text{O-H})$
796	$\delta_{\text{tw}} (\text{N-H})$
557	$\delta_{\text{kelatnog prstena}} (\text{Fe-ox}) + \nu_s (\text{Fe-O})$
487 / 466	$\nu_s (\text{Co-N})$



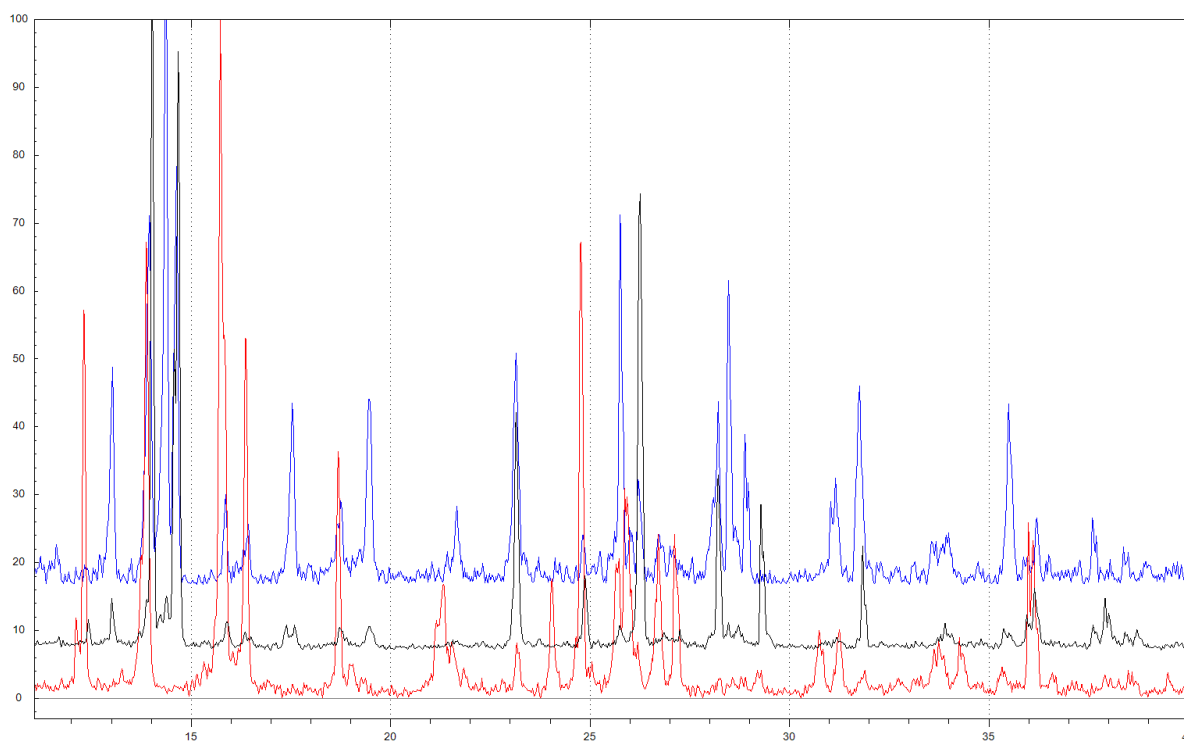
Slika xv. Infracrveni spektri monohidrata (crveno) i dihidrata (plavo) spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$. Monohidratna sol produkt je sinteze 3.3.3. (refluks); dihidratna sol je produkt sinteze 3.3.1. (sobna temperatura).



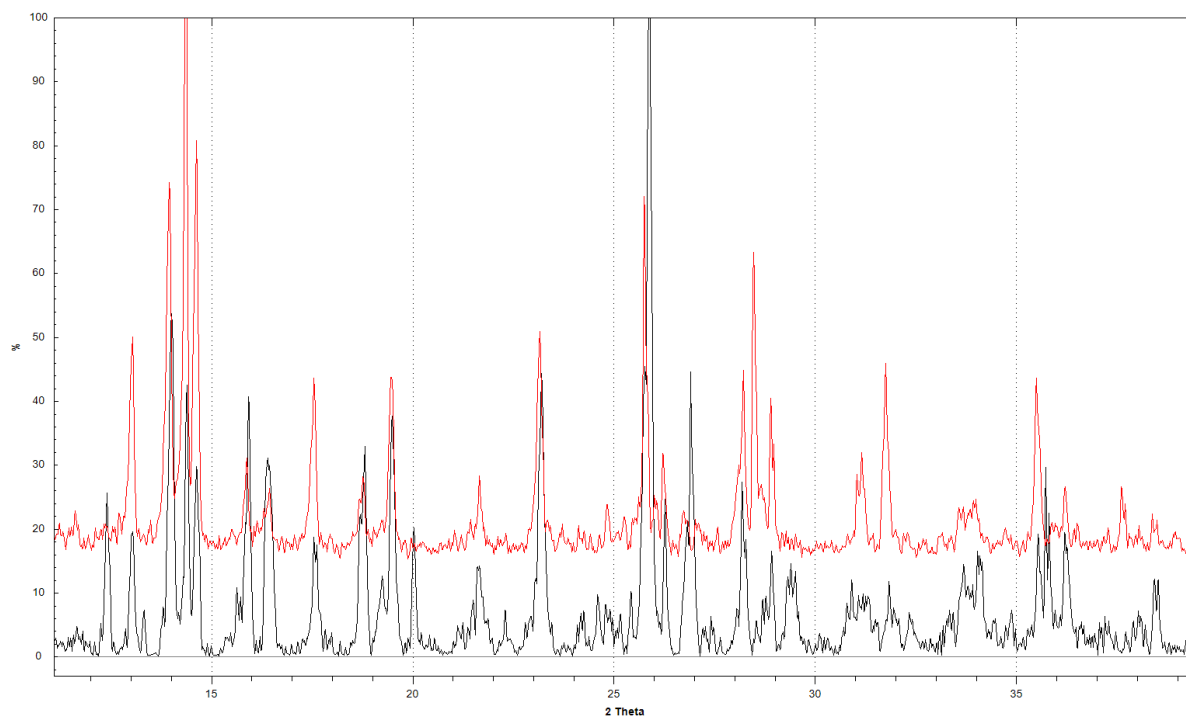
Slika XVI. Infracrveni spektri monohidrata (crveno) i dihidrata (plavo) spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$. Monohidratna sol produkt je sinteze 3.3.3. (refluks); dihidratna sol je produkt sinteze 3.4.1. (sobna temperatura).



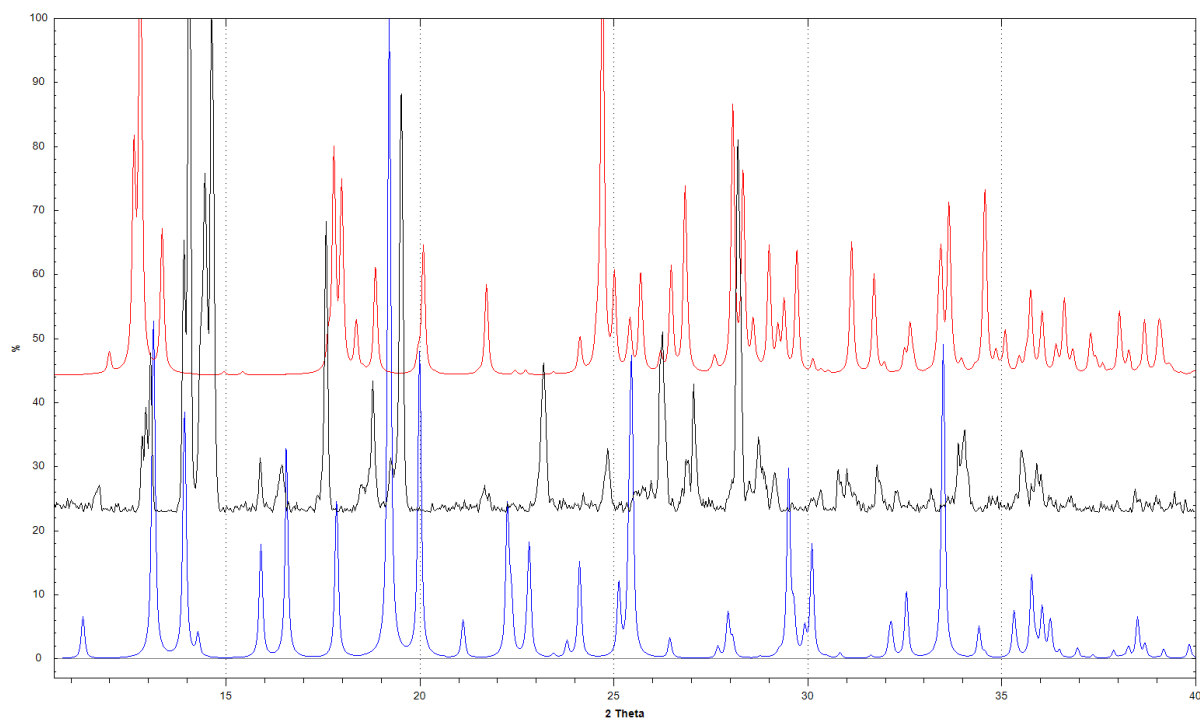
Slika xvii. Difraktogram praha spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobivenog hidrotermalnim putem, u sintezi 3.4.3. (crno) i generirani difraktogram praha za isti spoj (crveno).



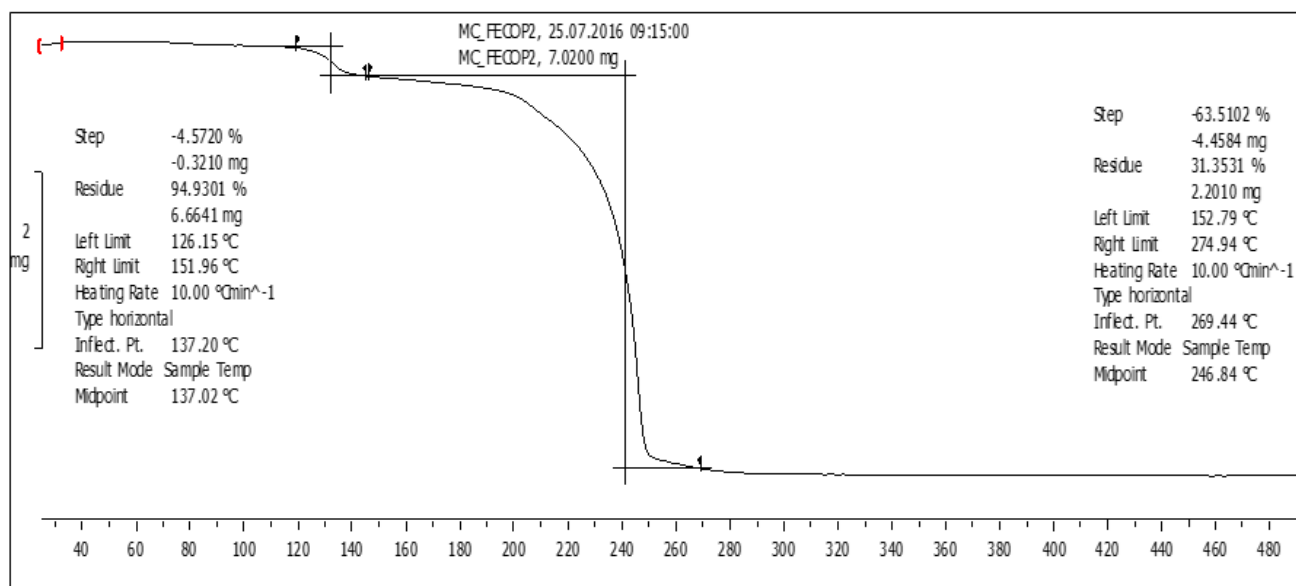
Slika xviii. Difraktogram praha smjese mono– i dihidrata spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$, dobivenih uz reflux, u sintezi 3.5.1. (crno); generirani difraktogram praha za dihidratnu sol (crveno) i za monohidratnu sol (plavo).



Slika XIX. Difraktogram praha spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobivenog hidrotermalnim putem, u sintezi 3.6.1. (crno) i generirani difraktogram praha za isti spoj (crveno).



Slika XX. Generirani difraktogrami praha spojeva $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (crno), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (crveno) i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (plavo).

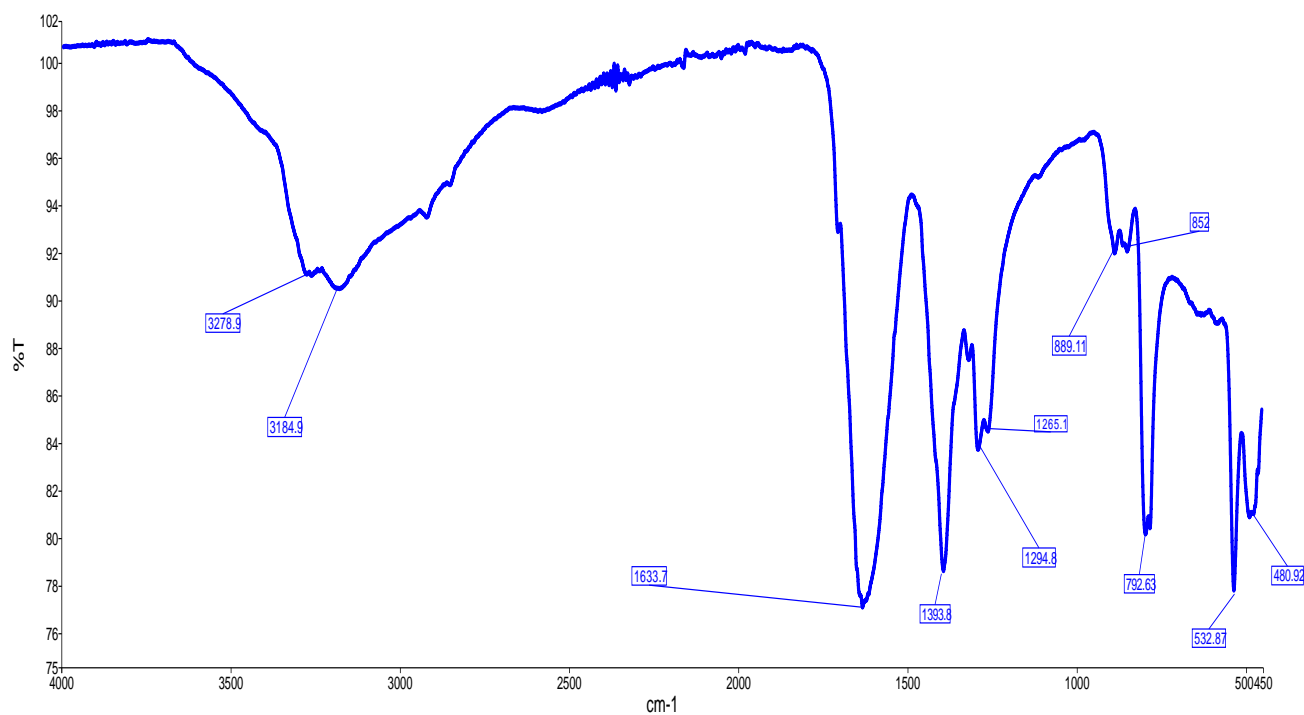


Slika XXI. TGA termogram za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tablica 12. Kristalografski podatci za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

morfologija	prizmatska
habitus	štapicačast
prostorna grupa	$\bar{P}1$
kristalni sustav	triklinski
volumen jedinične ćelije / \AA^3	670,295
stranica a / \AA	7,1929(3)
stranica b / \AA	7,6225(3)
stranica c / \AA	12,3695(4)
α / $^\circ$	83,364(3)
β / $^\circ$	86,318(3)
γ / $^\circ$	85,231(3)
Z	3
R – faktor / %	3,32

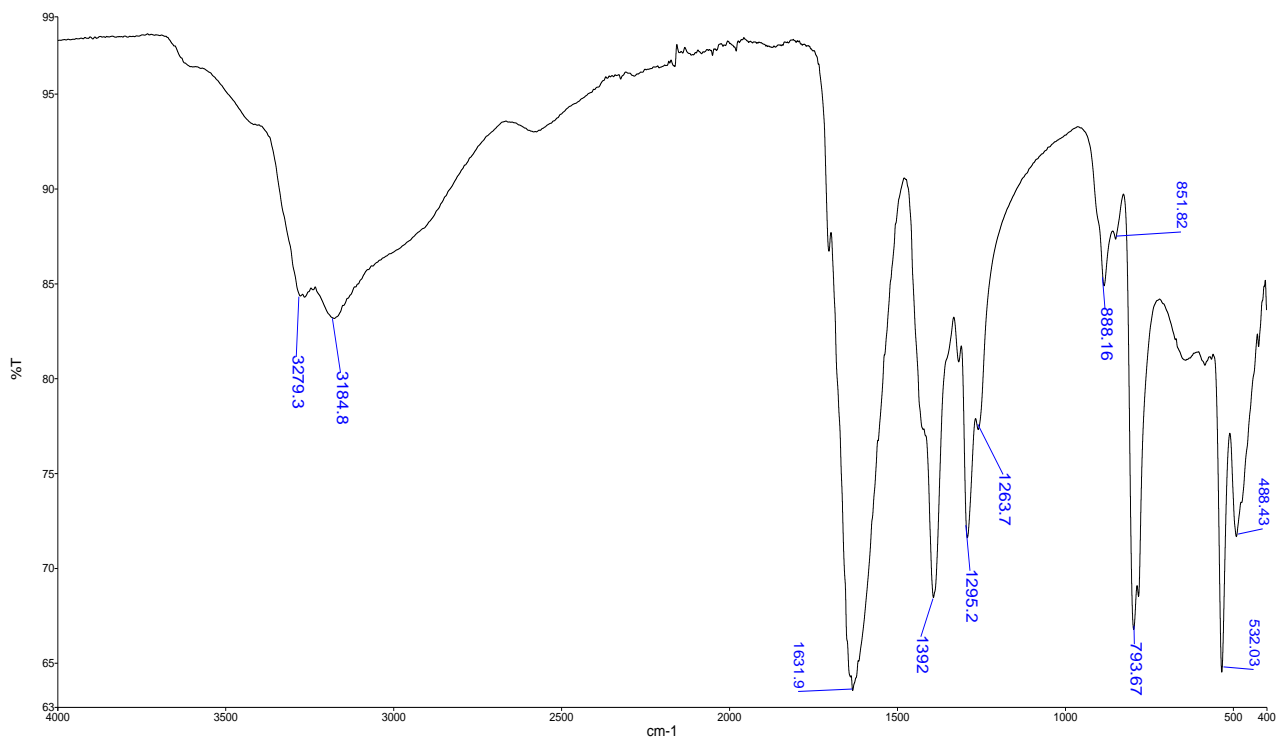
7.3. Analitički podatci za spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$



Slika xxii. Infracrveni spektar spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$,
dobivenog pri sobnoj temperaturi (sinteza 3.3.2.).

Tablica 13. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra za spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, dobiven pri sobnoj temperaturi, uz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kao polazni željezov spoj (sinteza 3.3.2.).

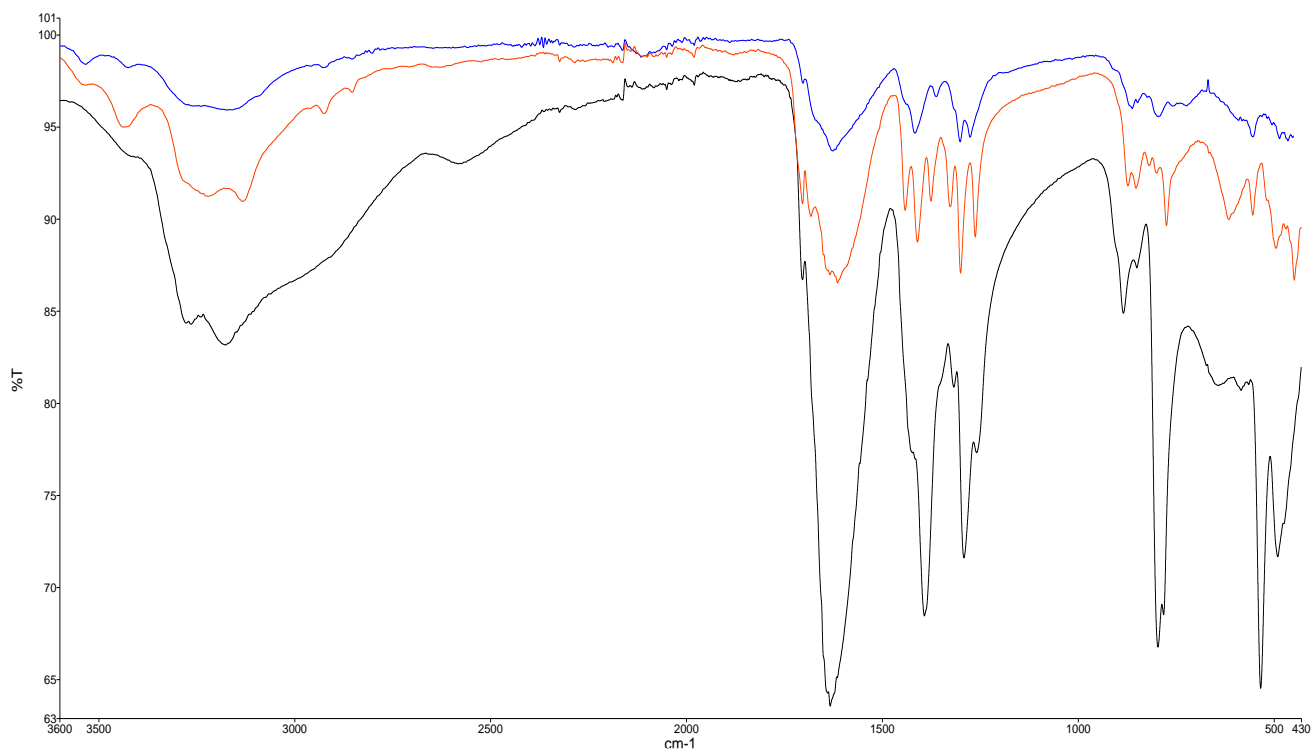
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3279 / 3185	$\nu_s (\text{N-H})$
1295 / 1265	$\delta_{as} (\text{N-H})$
1634	$\nu_s (\text{C=O})$
1394	$\nu_s (\text{CO}) + \nu (\text{C-C})$
889 / 852	$\nu_s (\text{CO}) + \delta (\text{O-C=O})$
793	$\delta_{w} (\text{N-H})$
533	$\delta_{\text{kelatnog prstena}} (\text{Fe-ox}) + \nu_s (\text{Fe-O})$
481	$\nu_s (\text{Co-N})$



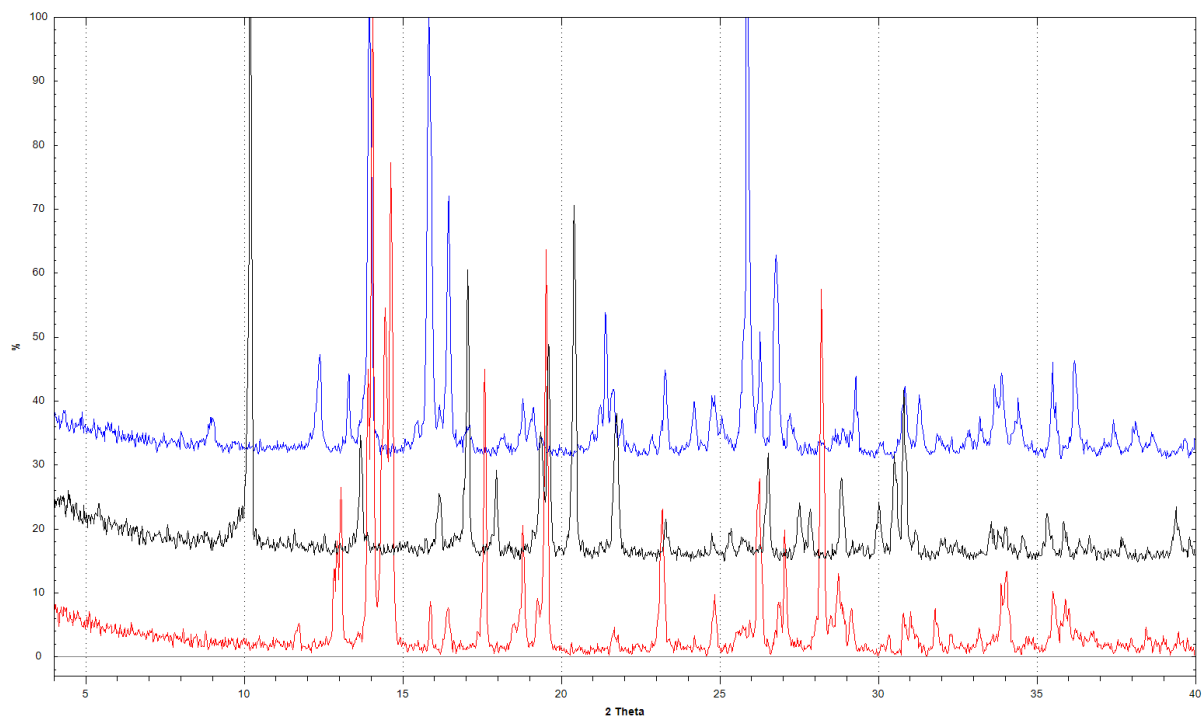
Slika xxiii. Infracrveni spektar spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, dobivenog pri sobnoj temperaturi (sinteza 3.4.1.)

Tablica 14. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra za spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, dobiven pri sobnoj temperaturi, uz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kao polazni željezov spoj (sinteza 3.4.1.)

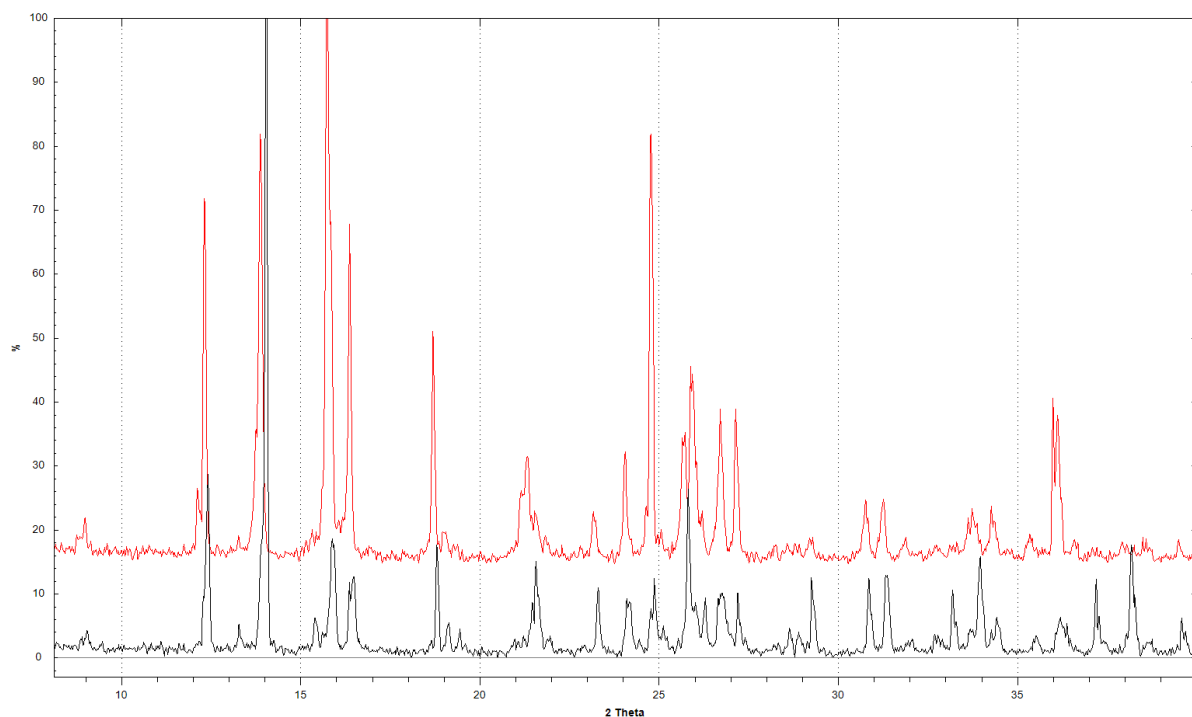
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3279 / 3184	$\nu_s (\text{N-H})$
1295 / 1264	$\delta_s (\text{N-H})$
1632	$\nu_s (\text{C=O})$
1392	$\nu_s (\text{CO}) + \nu (\text{C-C})$
888 / 852	$\nu_s (\text{CO}) + \delta (\text{O-C=O})$
794	$\delta_{\text{w}} (\text{N-H})$
532	$\delta_{\text{kelatnog prstena}} (\text{Fe-Ox}) + \nu_s (\text{Fe-O})$
488	$\nu_s (\text{Co-N})$



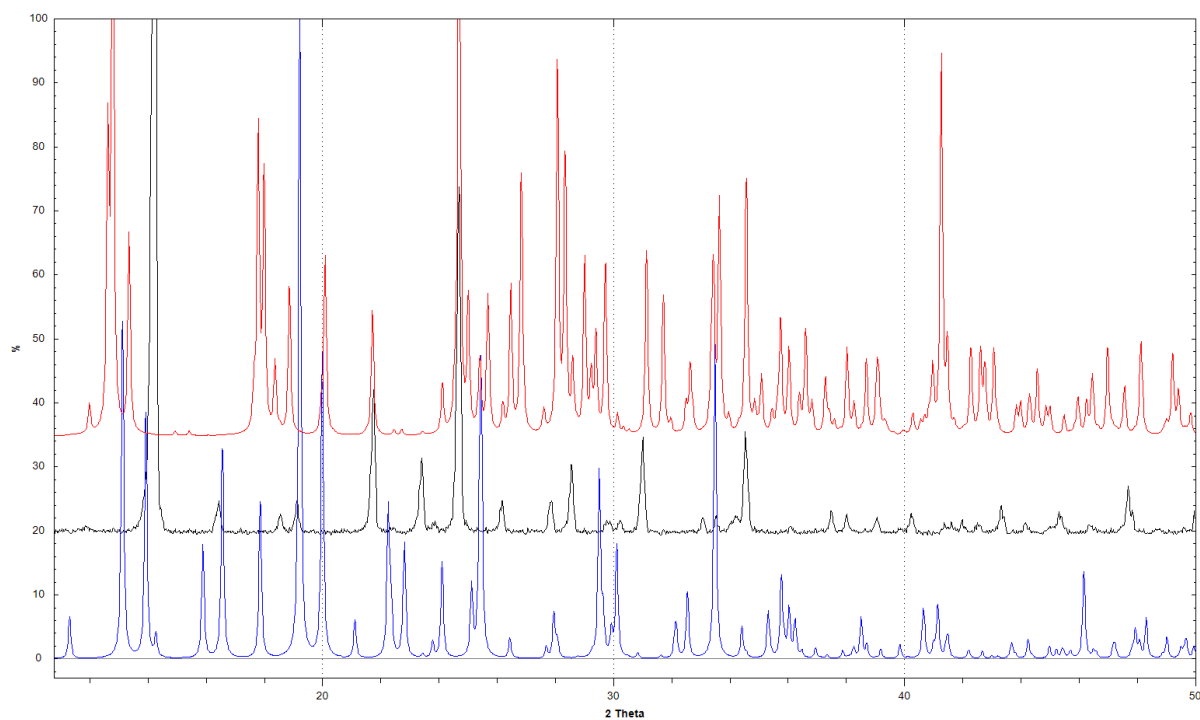
Slika xxiv. Infracrveni spektri spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (crno), monohidrata (plavo) i dihidrata (crveno) spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$. Monohidratna sol produkt je sinteze 3.3.3. (refluks); dihidratna sol je produkt sinteze 3.4.1. (sobna temperatura), kao i spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.



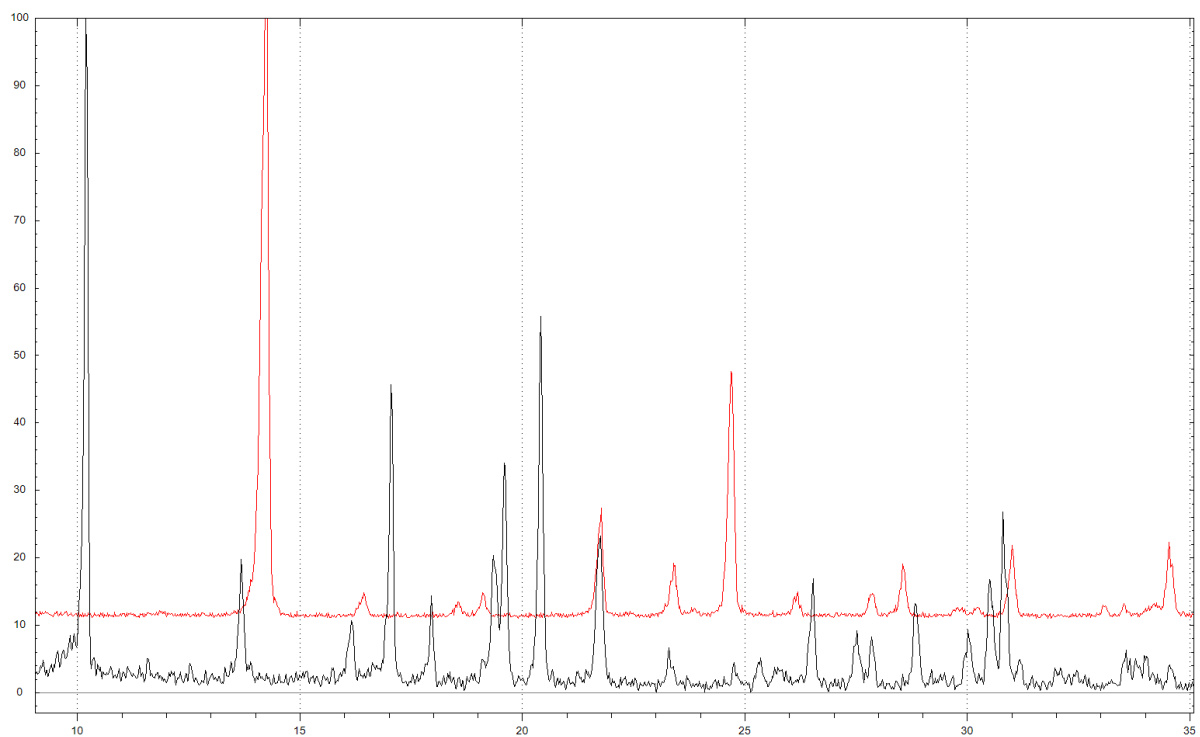
Slika xxv. Difraktogram praha spoja spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (crno), monohidrata (crveno) i dihidrata (plavo) spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$. Monohidratna sol produkt je sinteze 3.3.3. (refluks); dihidratna sol je produkt sinteze 3.4.1. (sobna temperatura); spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ je produkt sinteze 3.3.2. (sobna temperatura).



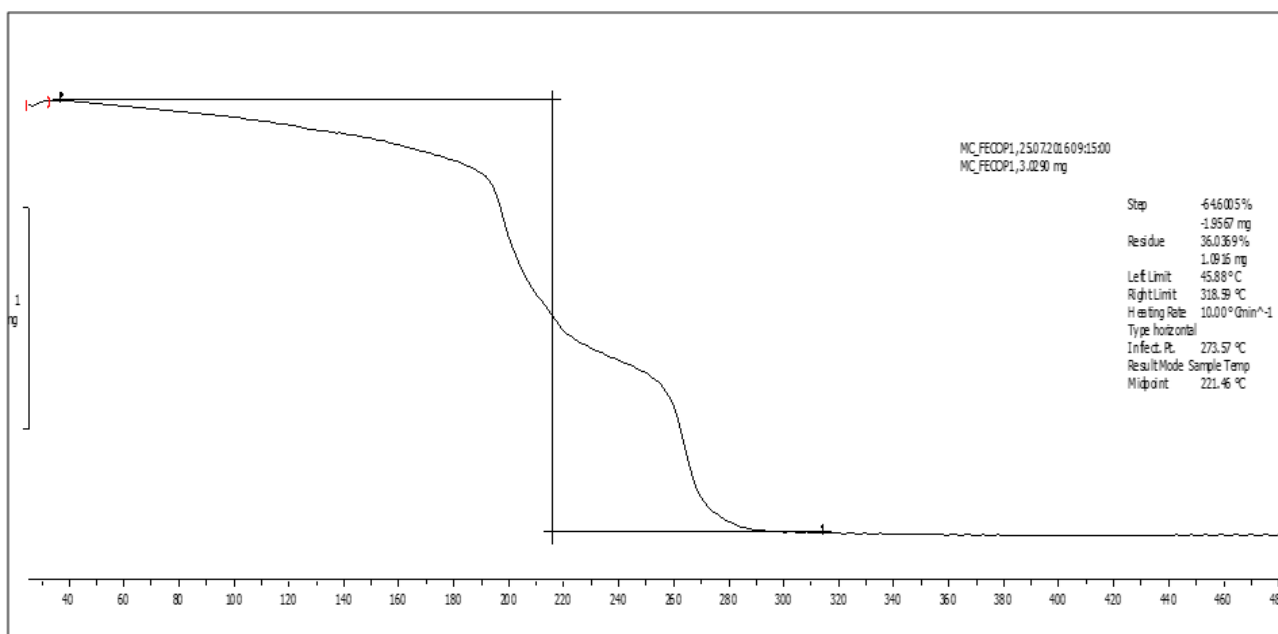
Slika xxvi. Difraktogram praha spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (crno) nastalog transformacijom iz kristala spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, u sintezi 3.3.2.; generirani difraktogram praha spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (crveno).



Slika xxvii. Generirani difraktogrami praha spojeva $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (crno), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (crveno) i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (plavo).



Slika xxviii. Difraktogram praha spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (crno) dobivenog u sintezi 3.3.2.; generirani difraktogram praha za isti spoj (crveno).



Slika xxix. TGA termogram za spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Tablica 15. Kristalografski podatci za spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

morfologija	prizmatska
habitus	igličast
prostorna grupa	P 6 ₁ 22
kristalni sustav	heksagonski
volumen jedinične ćelije / Å ³	2634,58
stranica a / Å	10,5676(3)
stranica b / Å	10,5676(3)
stranica c / Å	27,2413(6)
α / °	90
β / °	90
γ / °	120
Z	6
R – faktor / %	5,45

§ 8. Životopis

Ime i prezime: Kristian Nakić

Elektronička pošta: nakic.kristian@gmail.com

Državljanstvo: Republike Hrvatske

Mjesto i datum rođenja: Split, 29. lipnja 1991.

MATERINSKI JEZIK

Hrvatski jezik

DODATNI JEZICI

Engleski jezik (aktivno u govoru i pisanju)

OBRAZOVANJE

2015. – 2017.	Diplomski sveučilišni studij Kemija , Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu; grane: Anorganska i analitička kemija
2014. – 2015.	Razlikovna godina za upis na Diplomski studij Kemije , smjer istraživački; Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
2014.	Sveučilišni prvostupnik biologije i kemije
2011. – 2014.	Preddiplomski sveučilišni studij Biologija-kemija , Odjel za biologiju i Odjel za kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, Hrvatska (prosjeck ocjena: 4,52)
2006. – 2010.	I. Gimnazija Split , Hrvatska; klasični smjer
1998. – 2006.	Osnovna škola Spinut , Split, Hrvatska

DODATNO OBRAZOVANJE

2003. – 2006. **Osnovna glazbena škola Josip Hatze** u Splitu (pripremni ubrzani program)

NAGRADE I PRIZNANJA

lipanj 2014. **Rektorova nagrada za popularizaciju znanosti (Split)**

SUDJELOVANJE NA STRUČNIM SKUPOVIMA (posterska priopćenja)

rujan 2016.	3rd European Crystallographic School, 2016., Bol, Hrvatska Alen Bjelopetrović, Kristian Nakić, Mirta Rubčić, Marina Cindrić Polymorphism of novel complex salt $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
veljača 2016.	11. Susret mladih kemijskih inženjera i tehnologa 2016., Zagreb, Hrvatska <u>Kristian Nakić</u> , Alen Bjelopetrović, Mirta Rubčić, Marina Cindrić: „ Sinteza i strukturna karakterizacija kompleksnih soli $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ “

RADNO ISKUSTVO

ožujak 2017. –	Laborant biologije i kemije u XV. Gimnaziji, Zagreb, Hrvatska
listopad 2016. – veljača 2017.	Demonstrator na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu kolegij: „Praktikum anorganske kemije 1“
svibanj 2015. – ožujak 2016.	Rad u laboratoriju odjela Fizikalne karakterizacije u Istraživačkom institutu PLIVA d.o.o. Hrvatska, Istraživanje i razvoj

STUDENTSKE AKTIVNOSTI (popularizacija znanosti)

2013. - 2017.	Ljetna tvornica znanosti, Split Stručni suradnik
2011. - 2015.	Ljetna tvornica znanosti, Split / Čakovec Organizator i voditelj srednjoškolskih radionica
2012. - 2016.	Festival znanosti, Split Voditelj radionica / edukator / demonstrator / autor izložbe fotografija
2015.	Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, PMF Zagreb Edukator

<i>2012. - 2014.</i>	Tjedan botaničkih vrtova i arboretuma Hrvatske , PMF Split Autor izložbe fotografija / voditelj radionica
<i>2014.</i>	Zimska škola tehničke kulture na Zvezdanom selu Mosor , Split Voditelj radionice iz analogne fotografije
<i>2013.</i>	Noć istraživača , Split Edukator Znanstveni piknik , Zagreb Edukator
<i>2011. – 2012.</i>	Smotra Sveučilišta u Splitu , FESB, Split Predstavnik studija Biologija-kemija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Splitu